GAZZETTA CHIMICA

ITALIANA

LA

GAZZETTA CHIMICA

ITALIANA

ANNO XVII, VOL. XVII — 1887

PALERMO
Tipografia di Michele Amenta
Via V. E. Palazzo Colonna N. 431

1887

1887, May 19 - 1888, May 25.
Lever fund.

INDICE DEL VOLUME XVII.

FASCICOLO I.

(Pubblicato il 30 marzo 1887)

FASCICOLO II.

(Pubblicato il 30 aprile 1887)

FASCICOLO V.

(Pubblicato il 18 settembre 1887)

FASCICOLO VI e VII.

(Pubblicato il 12 novembre 1887)

FASCICOLO VIII.

(Pubblicato il 7 dicembre 1887)

FASCICOLO IX e X.

(Pubblicato il 7 aprile 1888)

ANNO XVII, 1887. FASCICOLO I.

GAZZETTA CHIMICA
ITALIANA

INDICE

PALERMO
UFF. TIPOGRAFICO DI MICHELE AMENTA
Via V. Emm. Palazzo Colonna, N. 431
1887

Pubblicato il 30 marzo 1887

GAZZETTA CHIMICA ITALIANA

Ricerche sopra le proprietà di alcuni composti ammoniacali del platino

di ALFONSO COSSA.

I.

Cloroplatinato di platosodiammina e cloroplatinito di platinodiammina.

In una breve notizia preliminare, comunicata all'Accademia dei Lincei il 3 maggio 1885 (1), ho accennato che lo studio della memoria di Quintino Sella sulle forme cristalline di alcuni sali del platino, che ho dovuto intraprendere per redigere la commemorazione sui lavori scientifici dell'illustre cristallografo italiano, mi ha suggerito l'idea di accingermi a nuove ricerche sulle proprietà di alcuni dei derivati ammoniacali del platino. Incomincio la pubblicazione delle ricerche eseguite con questa nota, la quale comprende i risultati relativi ai prodotti che si ottengono quando si fa agire il tetracloruro di platino sul cloruro di platosodiammina.

Da principio fui obbligato ad impiegare molte cure nel purificare il platino che doveva servire come materia prima nelle mie indagini, giacchè il platino delle capsule, dei crogiuoli ecc. usati nei laboratorii di chimica contiene, oltre ad iridio, quantità relativamente grandi di rame e di ferro, la cui eliminazione completa riesce non difficile, ma richiede molto tempo. In seguito ho potuto

(1) Rendiconti. Serie IV, Vol 1°, pag. 318.

avere del platino sufficientemente puro dalla fabbrica di prodotti chimici della Ditta Kahlbaum in Berlino. Ho l'obbligo di ricordare che il Ministero della Pubblica Istruzione ed il Direttore del R. Museo Industriale Italiano di Torino agevolarono i miei studi fornendomi con assegni straordinari i mezzi per acquistare un mezzo chilogrammo di platino.

In questa nota e nelle successive, adopererò per i derivati ammoniacali del platino, la nomenclatura adottata da Cleve (1), il quale è senza dubbio il chimico che ha più diffusamente e profondamente trattato di questo capitolo assai interessante della chimica generale.

I. Reiset nelle sue ricerche sopra le basi platiniche ammoniacali (2), ha affermato che quando si aggiunge ad una soluzione di cloruro di platosodiammina un eccesso di tetracloruro platinico si depone una materia rossa, pesante, cristallina, costituita da cloroplatinato di platosodiammina $Pt(NH_3)_4Cl_2,PtCl_4$. Invece, sempre secondo lo stesso autore, quando il cloruro di platosodiammina è in quantità eccedente rispetto a quella del cloruro platinico, si forma una materia verde egualmente formata da un cloroplatinato, ma contenente due molecole di cloruro di platosodiammina:

$$(Pt(NH_3)_4Cl_2)_2,PtCl_4.$$

P. T. Cleve (3) ha dimostrato in modo evidente che la materia verde ottenuta da Reiset è costituita da sale verde del Magnus (cloroplatinito di platosodiammina) mescolato probabilmente a cloruro di platinodiammina (cloruro del Gros). Provò inoltre che il sale rosso non è costituito da cloroplatinato di platosodiammina, ma bensì dal suo isomero, il cloroplatinito di platinodiammina: $[PtCl_2(NH_3)_4Cl_2,PtCl_2]$, basandosi sulla possibilità di ottenere il sale rosso del Reiset direttamente per sintesi, combinando il cloruro di platinodiammina (cloruro del Gros) col cloruro platinoso o con un cloroplatinito alcalino; e sul fatto che il sale rosso del Reiset, trattato col nitrato d'argento, dà origine a cloroplatinito d'argento ed al clorodinitrato del Raewsky.

Secondo Cleve poi il cloroplatinato di platosodiammina non

(1) On ammoniacal Platinum Bases. Mem. della R. Acc. delle Scienze di Svezia, 1871, Vol. X.

(2) *Ann. de Chim. et de Phys.* 3ª Serie Vol. IX (1844), pag. 417.

(3) *Nova Acta Soc. Scient. Upsaliensis.* Serie 3ª Vol. VI, mem Vª, pagina 27 (1866).

può esistere perchè il cloruro platinico si scompone convertendo il sale di platosodiammina nel corrispondente sale di platinodiammina.

II. Le asserzioni di Cleve sono esattissime per quanto esse si riferiscono alla costituzione dei due sali descritti da Reiset; ma studiando accuratamente le reazioni che avvengono tra il tetracloruro platinico od il cloroplatinato sodico ed il cloruro di platosodiammina, mi sono convinto della possibilità di ottenere un vero cloroplatinato di platosodiammina. Questa possibilità è sfuggita a chi mi ha preceduto in queste ricerche forse perchè si sono considerati *solamente* i fenomeni che avvengono quando si fanno tra loro reagire le soluzioni *calde* dei due sali ora nominati.

Dalle numerose esperienze che ho eseguito, risulta che quando si aggiunge *alla temperatura ordinaria* una soluzione, per quanto è possibile neutra, di tetracloruro di platino o meglio di cloroplatinato sodico ad una soluzione di cloruro di platosodiammina (cloruro della prima base del Reiset), si forma sempre un corpo insolubile di colore giallo, amorfo, avente la composizione e le proprietà del cloroplatinato di platosodiammina. Questo corpo in un tempo più o meno lungo alla temperatura ordinaria, immediatamente a quella dell'ebollizione, si cangia:

a) In cloroplatinito di platinodiammina (cloroplatinito di Cleve), quando i due corpi reagenti, cloruro platinico e cloruro della prima base del Reiset, sono impiegati in quantità equimolecolari, oppure predomina il cloruro platinico.

b) In sale verde del Magnus e cloruro di platinodiammina (cloruro del Gros), allorchè delle due sostanze impiegate predomina in quantità il cloruro di platosodiammina.

La formazione del cloroplatinato di platosodiammina è subordinata soltanto alla temperatura e non dipende affatto dalle quantità reciproche delle materie prime adoperate, e nemmeno dal grado di concentrazione delle loro soluzioni acquose. A conferma di quanto asserisco, trascrivo i dati numerici delle mie esperienze, le quali si possono dividere in due gruppi; cioè in quelle eseguite alla temperatura ordinaria (A), coll'intento di produrre il cloroplatinato di platosodiammina, ed in quelle fatte a temperature relativamente alte (B).

A

Esperienze con quantità equimolecolari (1).

Esper. 1ª—Grammi	14,25 di cloroplatinato sodico	Sciolti in 500 cm^3 di acqua
» »	8,78 di cloruro del Reiset	
» 2ª—Grammi	5,86 di cloroplatinato sodico	in 50 cm^3 di acqua
» »	3,60 di cloruro del Reiset	
» 3ª—Grammi	13,90 tretracloruro di platino	in 100 cm^3 di acqua
» »	14,46 di cloruro del Reiset	

Esperienze con numero diseguale di molecole.

Esper. 4ª—Grammi	1,42 (2mol.) di cloroplatinato sodico	in 40 cm^3 di acqua
» »	0,43 (1 mol.) di cloruro di Reiset	
» 5ª—Grammi	7,10 (10mol.) di cloroplatinato sodico	in 20 cm^3 di acqua
» »	0,43 (1mol.) di cloruro di Reiset	
» 6ª—Grammi	1,42 (1mol.) di cloroplatinato sodico	in 50 cm^3 di acqua
» »	8,77 (10mol.) di cloruro di Reiset	
» 7ª—Grammi	6,95 (10mol.) di tetracloruro di platino	in 100 cm^3 di acqua
» »	0,72 (1mol.) di cloruro di Reiset	
» 8ª—Grammi	0,69 (1mol.) di tetracloruro di platino	in 100 cm^3 di acqua
» »	7,23 (10mol.) di cloruro di Reiset	

(1) I pesi molecolari del cloroplatinato sodico (Na_2PtCl_6, 6 aq), del cloruro della 1ª base del Reiset ($Pt(NH_3)_4Cl_2$, aq), del tetracloruro di platino ($PtCl_4$) stanno tra loro come i numeri: 570,28; 351,04 e 335,78.
Pt=194,30; O=15,96.

In tutte queste esperienze, eseguite a temperature comprese tra 15° e 20° gradi, si ottenne come primo prodotto il corpo giallo amorfo, che per i motivi che addurrò in seguito ritengo formato da cloroplatinato di platosodiammina. Nelle prime cinque esperienze e nella settima, questo corpo, dopo un tempo vario alla temperatura ordinaria, si è cangiato nel cloroplatinito di platinodiammina (cloroplatinito di Cleve). Nelle esperienze 6ª ed 8ª, si è trasformato in un miscuglio di sale verde del Magnus, e di cloruro della base del Gros, che si poterono separare quasi completamente approfittando dell'insolubilità del primo di questi due corpi nell'acqua bollente.

Se il rapporto differente nel quale furono impiegati i corpi reagenti non ha influito sul prodotto immediato della reazione, esso però ha esercitato una influenza sui limiti di tempo entro i quali il cloroplatinato della prima base del Reiset si conserva senza trasformarsi nel cloroplatinito della base del Gros. Il cloroplatinato ottenuto nelle prime tre esperienze si conservò inalterato per un tempo più lungo di quello osservato nelle esperienze nelle quali eccedevano in quantità il tetracloruro di platino od il cloroplatinato sodico.

B.

Esperienza 9ª.—Mescolando due soluzioni riscaldate a 94° gradi, e contenenti rispettivamente in 60 cm^3 d'acqua molecole eguali di tetracloruro di platino (grammi 2,07) e di cloruro del Reiset (grammi 2,167) non si forma immediatamente alcun precipitato; la soluzione coloritasi in rosso carico, raffreddandosi, depone il cloroplatinito di Cleve in cristalli distinti (1).

Esperienza 10ª.—Due soluzioni riscaldate a 95° e contenenti l'una in 60 cm^3 d'acqua grammi 4,14 (1 mol.) di tetracloruro di platino, e l'altra in 120 cm^3 d'acqua grammi 8,67 (2 mol.) di cloruro di Reiset producono appena mescolate un precipitato di colore verdastro, il quale esaminato al microscopio risulta composto di cristalli verdi di sale verde del Magnus, e di una polvere cristallina costituita da cloruro di Gros.

(1) Questi cristalli esaminati col microscopio polarizzante sono costituiti da prismi monoclini. Essi presentano un dicroismo marcato; il raggio che vibra parallelamente all'asse del prisma é colorato in rosso e, apparisce colorito in giallo aranciato quello che vibra in una direzione normale alla precedente.

Esperienze 11ª e 12ª. In ambedue queste esperienze, nelle quali si mescolano due soluzioni riscaldate a 60° e contenenti in 60 cm³ di acqua, molecole eguali di tetracloruro di platino (g. 4,14) e di cloruro di Reiset (gr. 4,32), si ottenne il precipitato giallo di cloroplatinato di platosodiammina, il quale mantenuto per dieci minuti alla temperatura di 70° si trasformò integralmente nel cloroplatinato rosso di Cleve.

Esperienza 13ª. Mescolando due soluzioni riscaldate all' ebollizione e contenenti, come nelle esperienze precedenti, molecole eguali dei due sali, ma in grado diverso di concentrazione, cioè gr. 4,14 di tetracloruro di platino in 200 cm³ di acqua e gr. 4,32 di sale del Reiset in 80 cm³ di acqua, non si ottenne immediatamente il sale giallo; ma il cloroplatinato di Cleve, depostosi per il raffreddamento, era in cristalli, molto più distinti di quelli formatisi nell'esperienza 9ª.

Esperienza 14ª. Versando l'una nell' altra due soluzioni bollenti, che contenevano, l' una gr. 4,14 di tetracloruro di platino (1 mol.) in 100 cm³ di acqua, l'altra gr. 8,67 (2 mol.) di cloruro del Reiset in 350 cm³ di acqua, dopo qualche tempo si depone prima il sale verde del Magnus in cristallini prismatici di un colore verde cupo fortemente dicroici, e poscia una polvere bianca giallognola formata da cristalli piccolissimi dimetrici di cloruro del Gros, la di cui composizione fu comprovata determinando le quantità di platino e di cloro.

Queste esperienze provano quanto ho affermato nel principio di questo paragrafo. Dalle esperienze 10ª e 11ª risulterebbe inoltre che il limite massimo di temperatura alla quale può ancora ottenersi il cloroplatinato di platosodiammina si trova verso i 60°.

III. Il cloroplatinato di platosodiammina che servì per trovarne la composizione centesimale, fu ottenuto facendo reagire soluzioni acquose diluite raffreddate a 0° e contenenti molecole eguali di cloroplatinato sodico e di cloruro di platosodiammina. Il precipitato fioccoso giallo fu immediatamente raccolto su di un filtro e lavato completamente per aspirazione con acqua raffreddata, ed essiccato nel vuoto sull'acido solforico.

Il precipitato secco esaminato al microscopio non presentava alcuna traccia di trasformazione.

Gr. 1,1487 fornirono gr. 0,6660 di platino.

Gr. 0,230 diedero col metodo di Vohlardt gr. 0,0725 di cloro.

Dalla combustione di gr. 0,2542, si ebbe un volume di azoto corrispondete a gr. 0,0216.

Pertanto in certo parti in peso:

		Composizione teorica $Pt(NH_3)_4Cl_2,PtCl_4$
Pt	57,97	58,09
Cl	31,57	31,72
N	8,49	8,37

IV. É evidente che il cloroplatinato di platosodiammina ha teoricamente una composizione centesimale eguale a quella del cloroplatinito di platinodiammina. Pertanto la sola analisi chimica non fornisce alcun criterio per stabilire la sua struttura molecolare; giacchè rimane sempre il dubbio che il corpo amorfo giallo che ottiensi a bassa temperatura, possa essere un *isomero fisico* del sale rosso cristallino che si ottiene direttamente a temperatura superiore ai 60°, o nel quale esso si trasforma spontaneamente a poco a poco anche alla temperatura ordinaria. Per asserire sicuramente che il corpo giallo da me ottenuto, è realmente un cloroplatinato della prima base del Reiset, è necessario ricorrere a qualche reazione che dimostri nel corpo in questione la presenza del tetracloruro di platino e del cloruro di platosodiammina. Per risolvere il quesito proposto è chiaro che non si può trar partito dell'azione che il permanganato potassico deve esercitare sul corpo giallo sospeso nell'acqua leggermente acidulata con acido cloridrico, perchè la quantità di permanganato potassico scolorita da un dato peso del corpo giallo è eguale in ambedue le ipotesi possibili sulla sua struttura molecolare. Invero la quantità di cloro che si richiede per convertire una molecola di cloroplatinato di platosodiammina, è precisamente eguale a quella necessaria per trasformare in cloroplatinato una molecola di cloroplatinito di platinodiammina. Si aggiunga a ciò che l' azione del permanganato potassico sopra il corpo giallo sospeso e non discolto nell'acqua acida, non è completa alla temperatura ordinaria e si compie solamente a temperature alle quali il sale giallo si trasforma nel cloroplatinito di Cleve.

Si trova invece, a mio parere, una soluzione facile ed elegante del problema proposto studiando come si comporta il sale giallo quando lo si lascia in contatto con una soluzione di cloroplatinito potassico. Se il sale giallo è realmente un cloroplatinato di platosodiammina dovrebbe per l'azione del cloroplatinito potassico dare

origine per doppia decomposizione, a cloroplatinato di platosodiammina (sale verde del Magnus) ed a cloroplatinato potassico.

$$Pt(NH_3)_4Cl_2,PtCl_4+(KCl)_2,PtCl_2=Pt(NH_3)_4Cl_2,PtCl_2+(KCl)_2PtCl_4.$$

L'esperienza ha confermato questa previsione. Mescolai due soluzioni raffreddate a 0° gradi e contenenti l'una gr. 2,85 (una molecola) di cloroplatinato sodico cristallizzato e l'altra grammi 1,90 (poco più di una molecola) di cloruro della prima base di Reiset cristallizzato. Il deposito giallo amorfo fu subito raccolto su di un filtro e quindi lavato con acqua fredda fino ad eliminazione totale del cloruro sodico. Il precipitato fu quindi versato in una capsula ed agitato continuamente con una soluzione acquosa fredda di grammi 2,07 di cloroplatinito potassico. Immediatamente il precipitato cominciò a colorirsi in verde e dopo mezz'ora la trasformazione era completa. Aggiunsi nuova acqua e riscaldai all'ebollizione per sciogliere il cloroplatinato potassico. La materia verde raccolta su di un filtro, lavata completamente ed essiccata, pesava grammi 2,86, essa era omogenea, ed esaminata al microscopio, presentava la forma ed il dicroismo caratteristico del sale verde del Magnus (1); colla calcinazione lasciava un residuo di platino puro corrispondente a 64,86 per cento. Il liquido filtrato evaporato a secchezza, lasciò un residuo che pesava grammi 2,40 e che esaminato al microscopio, risultò composto di ottaedri isotropi di cloroplatinato potassico; colla calcinazione (in un miscuglio di carbonato di sodio e d'acido ossalico) questi cristalli lasciavano un residuo, che lisciviato fornì una quantità di platino puro corrispondente a 39,53 per cento.

La determinazione approssimativa dei prodotti ottenuti in questa reazione conferma che essa avviene nettamente nel modo indicato nella equazione suesposta; infatti teoricamente con gr. 1,75 di cloruro di Reiset; 2,85 di cloroplatinato sodico e 2,07 di cloroplatinito potassico si avrebbero dovuto ottenere gr. 2,99 di sale verde del Magnus e grammi 2,42 di cloroplatinato potassico.

Non ritengo che si possa ragionevolmente obbiettare alla inter-

(1) Il sale verde del Magnus si presenta colla forma di minuti prismi rettangolari colorati in verde cupo quando l'asse maggiore del prisma coincide colla sezione prinpipale del Nicol, e quasi incolori in una posizione normale alla precedente.

pretazione da me proposta per spiegare i risultati ottenuti, che eguali risultati si potrebbero avere da quest'altra reazione:

$$PtCl_2(NH_3)_4Cl_2,PtCl_2+(KCl)_2,PtCl_2=Pt(NH_3)_4Cl_2,PtCl_2+(KCl)_2,PtCl_4.$$

In primo luogo non è logico l'ammettere che il cloroplatinito di platinodiammina, il quale si forma appunto per la riduzione del cloruro platinico o del cloroplatinato di sodio, possa facilmente perdere metà del proprio cloro per trasformare in cloroplatinato il cloroplatinito potassico. D'altra parte l'esperienza mi ha dimostrato che alla temperatura ordinaria il cloroplatinito rosso di Cleve rimane inalterato in presenza di una soluzione di cloroplatinito potassico, mentre a quella temperatura la trasformazione del cloroplatinato giallo si compie in un tempo brevissimo. È solamente quando si tiene per molto tempo alla temperatura dell'ebollizione il cloroplatinito rosso di Cleve, in contatto con una soluzione di cloroplatinito potassico che può avvenire la declorurazione parziale del sale di platinodiammina con formazione di piccole quantità di sale verde del Magnus e di cloroplatinato potassico.

Si può pure argomentare che il sale giallo da me ottenuto non è un isomero fisico del cloroplatinito di Cleve dal fatto che quando si aggiunge una soluzione di cloroplatinito potassico ad una soluzione fredda di cloruro di platinodiammina si ottiene sempre immediatamente il sale rosso di Cleve.

V. Le mie esperienze accennate nel paragrafo II, confermano la giusta previsione di Cleve, che allorquando si fa reagire il cloruro platinico con un eccesso di cloruro di Reiset al sale verde del Magnus trovasi associato il cloruro di platinodiammina.

Credo che si possa rettamente interpretare la formazione di questi due corpi, ammettendo che il cloroplatinito di Cleve, prodottosi direttamente alla temperatura dell'ebollizione, o per successiva trasformazione del cloroplatinato giallo, prima si scinda in cloruro della base di Gros e cloruro platinoso, e poi il cloruro platinoso si combini col sale del Reiset in eccesso per formare il sale verde del Magnus; in modo che la reazione finale può essere rappresentata dalla equazione seguente:

$$PtCl_2(NH_3)_4Cl_2,PtCl_2+Pt(NH_3)_4Cl_2=Pt(NH_3)_4PtCl_2+PtCl_2(NH_3)_4Cl_2.$$

La determinazione approssimativa della quantità dei prodotti ottenuti nelle esperienze nelle quali si è cercato di separarli e di

raccoglierli il più completamente che fu possibile, concordano sufficientemente colle quantità calcolate in base alla formola suesposta.

	SALE DEL MAGNUS		CLORURO DEL GROS	
	Quantità		Quantità	
	trovata	calcolata	trovata	calcolata
Esperienza 10ª	3,72	3,68	2,07	2,16
» 14ª	7,22	7,36	4,45	4,32

Si hanno risultati eguali facendo agire direttamente il cloroplatinito di Cleve col cloruro di Reiset. Due grammi di cloroplatinito di platinodiammina preparato per l'azione del cloroplatinito potassico sul cloronitrato del Gros, fatti bollire con una soluzione di grammi 1,50 di cloruro del Reiset, fornirono grammi 1,67 di sale verde del Magnus, quantità che differisce appena di un decigrammo da quella indicata dalla teoria.

VI. Nel paragrafo precedente per spiegare la reazione che si manifesta tra il cloroplatinito di Cleve ed il cloruro della prima base del Reiset, ammisi che il primo di questi due corpi si scompone nei due cloruri che lo compongono. L'esperienza giustifica questa ipotesi: basta infatti sottoporre per breve tempo il cloroplatinito di Cleve alla temperatura dell'ebollizione in presenza di acqua leggermente inacidita con acido cloridrico, perchè la scomposizione accennata sia completa. Il sale rosso si scolora trasformandosi in una polvere bianco giallognola cristallina che ha la composizione e tutte le proprietà caratteristiche del cloruro di Gros. Il liquido invece si colora in rosso bruno, e convenientemente concentrato, dopo l'aggiunta di cloruro potassico, fornisce del cloroplatinito di potassio puro. Questa scomposizione non è molto probabilmente accompagnata da formazione di altri prodotti, come risulta dalla determinazione approssimativa della quantità di cloruro di Gros che si può ottenere per l'azione dell'acqua bollente da un dato peso di cloroplatinito di Cleve.

Due grammi di cloroplatinito di Cleve ottenuto per l'azione del tetracloruro di platino sul sale verde del Magnus, scomposto

per l'azione dell'acqua bollente inacidita leggermente con acido cloridrico, fornì grammi 1,14 di cloruro di Gros, mentre la teoria ne indicherebbe grammi 1,20.

Due grammi di sale della prima base del Reiset cristallizzato, tenuti per mezz'ora alla temperatura dell'ebollizione con una soluzione acquosa contenente grammi 3,30 di cloroplatinato sodico, fornirono grammi 2,25 cioè il 97,8 per cento della quantità teorica di cloruro di Gros. Da questa seconda esperienza risulta ancora che quando si vuole preparare il cloroplatinito di Cleve, partendo da quantità equimolecolari di cloruro di Reiset e di tetracloruro di platino, non bisogna prolungare di troppo l'ebollizione, onde impedire la scomposizione del prodotto che si vuole ottenere.

Torino. Laboratorio di Chimica della R. Scuola di applicazione per gli ingegneri.

Sulla trasformazione del pirrolo in derivati della piridina;

Nota di GIACOMO CIAMICIAN (1).

Fra le reazioni che caratterizzano il comportamento chimico del pirrolo, certo meritano speciale interesse quelle che servono a trasformarlo in derivati piridici. Abbenchè la prima di queste trasformazioni sia stata scoperta da me assieme al dott. Dennstedt fino dal 1881, pure queste reazioni non sono state finora completamente spiegate.

Nel 1881 (2) e 1882 (3) venne dimostrato che il composto potassico del pirrolo dà col cloroformio e bromoformio una cloro - ed una bromopiridina, e più tardi noi (4) abbiamo potuto ottenere questi due alcaloidi trattando il pirrolo col cloroformio o col bromoformio in presenza di alcoolato sodico. La bromopiridina così

(1) Lavoro eseguito nel R. Istituto Chimico di Roma.

(2) Ciamician e Dennstedt. *Sull'azione del cloroformio sul composto potassico del pirrolo*. Atti della R. Accademia dei Lincei. Memorie Vol. IX.

(3) Ciamician e Dennstedt. *Trasformazione del pirrolo in piridina*. Ibid. vol XII.

(4) Ciamician e Silber. *Sulla monobromopiridina*. Rendiconti, I, 120(1885).

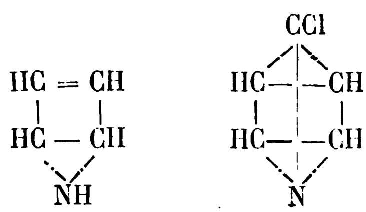
preparata venne da noi trasformata in piridina (1) per riduzione con zinco ed acido solforico. Finalmente Dennstedt e Zimmermann (2) riuscirono ad ottenere direttamente, abbenchè in piccolissima quantità, la piridina dal pirrolo, facendo agire sul pirrolo, in presenza di alcoolato sodico, il joduro di metilene.

Tutte queste reazioni, abbenchè abbiano servito a stabilire con certezza il fatto, che il nucleo del pirrolo può in certe condizioni fissare un quinto atomo di carbonio e trasformarsi nel nucleo piridico, pure non bastano a determinare la posizione che questo atomo di carbonio viene ad avere nel nuovo nucleo a cui ha dato origine. Nella presente Nota noi tenteremo di risolvere questo problema.

La prima questione che si presenta è quella di decidere se nei derivati piridici, che si sono ottenuti dal pirrolo, il radicale sostituente resti legato a quell'atomo di carbonio che entra nel nuovo nucleo. Già in una delle Memorie (3) sopracitate questo problema venne risoluto in senso affermativo, perchè si ottiene la stessa monocloropiridina tanto col cloroformio che col tetracloruro di carbonio. La reazione col cloroformio venne perciò rappresentata con la seguente equazione;

$$C_4H_4NH+CHCl_3=C_4H_4:N.C.Cl+2HCl,$$

e venne poi spiegata, ammettendo pel pirrolo quella formola schematica, che più facilmente rende conto dell'apparente trivalenza del radicale « C_4H_4N », nel seguente modo:



La cloropiridina ottenuta dal pirrolo avrebbe dunque dovuto essere la paracloropiridina, ed il quinto atomo di carbonio entrato nel nucleo del pirrolo dovrebbe avere la posizione simmetrica rispetto all'azoto.

(1) Ibid.
(2) Berl. Ber. XVIII, 3316.
(3) *Trasformazione del pirrolo in piridina.*

Questa spiegazione si dimostrò però in seguito incompatibile coi fatti. Lieben e Haitinger (1) ottennero dall'acido chelidonico, nel 1885, la paracloropiridina, che sembrò non essere identica a quella ottenuta dal pirrolo, e nell'anno istesso Weidel (2), dimostrò che la bromopiridina di Hofmann, che è identica a quella che proviene dal pirrolo, è una metabromopiridina.

In seguito a queste esperienze l'uno di noi fece osservare, in una Nota presentata a questa Accademia il 6 dicembre 1885, che per ispiegare la formazione di una metabromopiridina dal pirrolo, si poteva ammettere, non volendo abbandonare lo schema suaccennato, che la reazione del cloroformio o del bromoformio sul pirrolo avvenisse nel modo seguente:

$$C_4H_4NH + CHCl_3 = C_4H_3ClNCH + 2HCl,$$

e per conseguenza l'alogeno, non restando più unito all'atomo di carbonio, che viene a formare il nucleo piridico, andasse per sostituzione, a prendere la posizione « meta ». In questa spiegazione però non si tiene più conto del comportamento del tetracloruro di carbonio.

Per decidere definitivamente la questione noi abbiamo fatto agire, sul pirrolo, in presenza di alcoolato sodico, un derivato del metano alogenato, in cui uno degli atomi di idrogeno è sostituito dal fenile, il cosidetto cloruro di benzale ($C_6H_5CHCl_2$), con la speranza di ottenere una fenilpiridina. In questo caso, essendo oltre modo improbabile, che nella reazione con l'alcoolato sodico, il fenile si stacchi dal suo radicale metilico alogenato, la posizione del fenile nella fenilpiridina, indicherebbe anche la posizione del quinto atomo di carbonio, che viene a costituire il nucleo piridico.

Noi diremo subito, che abbiamo realmente ottenuto una fenilpiridina, la quale è identica alla metafenilpiridina scoperta dallo Skraup alcuni anni or sono. La reazione non può avvenire altrimenti che secondo l'equazione seguente:

$$C_4H_4NH + C(C_6H_5)Cl_2H = 2HCl + (C_4H_4N)(C.C_6H_5),$$

e l'atomo di carbonio che viene a compiere la trasformazione del nucleo del pirrolo nel nucleo piridico prende perciò in questo ultimo la posizione « meta ».

(1) Monatshefte für Chemie VI, 315.
(2) Ibid. 664.

Azione del cloruro benzalico ($C_6H_5CHCl_2$) *sul pirrolo in presenza di alcoolato sodico.*

La reazione non avviene a pressione ordinaria, perciò abbiamo riscaldato il miscuglio delle tre sostanze in tubi chiusi a 160-170°, per circa 6 ore. Le proporzioni da noi impiegate erano presso a poco quelle richieste dall'equazione sopraindicata, cioè per 5 gr. di pirrolo, 12 di cloruro benzalico e 3,5 gr. di sodio sciolto in 50 c. c. d'alcool assoluto. Dopo il riscaldamento, il contenuto dei tubi era formato da un liquido colorato in bruno e da una crosta cristallina di cloruro sodico. Aprendo i tubi si nota un odore particolare, che ricorda un po' quello delle basi piridiche, che scompare subito acidificando il liquido, mentro si manifesta l'odore di essenza di mandorle amare. Il contenuto dei tubi venne vuotato in un pallone, acidificato con acido solforico diluito e distillato con vapore acqueo, per eliminare i prodotti non alcalini. Dopo distillato l'alcool, passano, assieme all'acqua, piccole quantità di un olio, formato dall'aldeide benzoica e da altri prodotti che noi non abbiamo studiato ulteriormente. Nel pallone resta indietro, sospesa nel liquido acido, una massa resinosa, nera che si separa per decantazione dal liquido e si esaurisce, bollendola con acqua acidificata con acido solforico. Le soluzioni solforiche riunite vennero concentrate a b. m., filtrate da un poco di materia resinosa, che erasi separata, e trattate con un eccesso di potassa solida. Per ottenere l'alcaloide conviene meglio agitare con etere, che distillare con vapore acqueo, perchè la fenilpiridina è poco volatile e perchè inoltre mediante l'estrazione con l'etere rimane indietro, nel liquido acquoso, la maggior parte dell'ammoniaca, che accompagna il prodotto principale della reazione. L'estratto etereo venne seccato con la potassa e distillato a b. m.; resta indietro un olio giallognolo di cui una parte venne trasformata in cloroplatinato e l'altra in picrato.

Trattando la soluzione cloridrica della base con cloruro di platino si ottiene un abbondante precipitato, formato da piccoli aghetti di un colore giallo-ranciato molto chiaro, che venne fatto cristallizzare dall'acido cloridrico diluito bollente. Per raffreddamento si ottengono lunghi aghi dello stesso colore che vennero seccati sul cloruro di calcio. Essi contengono acqua di cristallizzazione,

che perdono completamente a 100°, ed hanno la composizione corrispondente alla formola:

$$(C_{11}H_9N.HCl)_2PtCl_4 + 3OH_2$$ »,

come lo dimostrano le seguenti analisi:

I. 0,3544 gr. di sostanza perdettero a 100° 0,0249 gr. di OH_2

II. 0,8196 gr. di sostanza perdettero a 100° 0,0566 gr. di OH_2

In 100 parti:

	Trovato		Calcolato per $(C_{11}H_9N.HCl)_2PtCl_4+3OH_2$
	I	II	
OH_2	7,03	6,91	7,00

I. 0,3364 gr. di sostanza seccata a 100° dettero 0,4506 gr. di CO_2 e 0,0948 gr. di OH_2.

II. 0,4952 gr. di sostanza, come sopra, dettero 0,6640 gr. di CO_2 e 1258 gr. di OH_2.

III. 0,2017 gr. di sostanza, come sopra, diedero 0,0544 gr. di Platino.

	Trovato			Calcolato per $(C_{11}H_9N.HCl)_2PtCl_4$
	I	II	III	
C	36,53	36,57	—	36,66
H	3,13	3,82	—	2,82
Pt	—	—	26,97	27,08

Dalle presenti analisi risulta dunque che l'alcaloide ottenuto è una *fenilpiridina* ($C_5H_4N.C_6H_5$).

L'altra porzione della base libera, venne trattata con una soluzione alcoolica, concentrata di acido picrico. Si ottiene subito un voluminoso precipitato giallo, formato da finissimi aghetti, che venne fatto cristallizzare alcune volte dall'alcool bollente. Esso vi si scioglie facilmente a caldo e si separa per raffreddamento ordinariamente in mammelloncini, formati da piccoli aghetti, che crescono rapidamente in modo che tutta la soluzione si trasforma in una massa semisolida. Essi fondono a 162-163°.

Le proprietà dell'alcaloide da noi ottenuto, corrispondono in

tutto esattamente alla descrizione che fece Skraup (1) della *β-fenilpiridina*, da lui ottenuta dalla β-naftochinolina. La β-fenilpiridina forma, come la base che abbiamo descritto, un cloroplatinato, che cristallizza in aghetti d'un colore giallo-ranciato pallido, con tre molecole d'acqua, e dá un picrato formato da aghetti gialli finissimi, che fondono a 161-163°,5.

Abbenchè l'identità della base proveniente dal pirrolo con la β-fenilpiridina fosse sufficientemente dimostrata dalle esperienze ora descritte, pure siamo assai lieti di avere potuto eliminare ogni dubbio, comparando direttamente i prodotti ottenuti per le due vie diverse. Il prof. Skraup, a cui ci siamo rivolti, ebbe la squisita gentilezza d'inviarci un campione della β-fenilpiridina da lui scoperta, la quale si dimostrò in tutto identica al nostro prodotto. Osservando al microscopio i prismi appiattiti del cloroplatinato, che si ottengono dalla soluzione cloridrica diluita, abbiamo potuto stabilire anche l'identità della forma cristallina del nostro prodotto con quello preparato dal prof. Skraup. Siamo ben lieti di potere qui ringraziare pubblicamente l'illustre chimico di Graz.

Da quanto abbiamo esposto risulta dunque, che il pirrolo si trasforma per azione del cloruro di benzale in presenza di alcoolato sodico in *metafenilpiridina*. Tenendo conto di questo fatto e degli altri citati in principio di questa Nota, bisogna ammettere che in tutte le reazioni nelle quali il pirrolo dà origine alla formazione di un nucleo piridico, il quinto atomo di carbonio vada a mettersi in posizione « meta » in rispetto all'azoto.

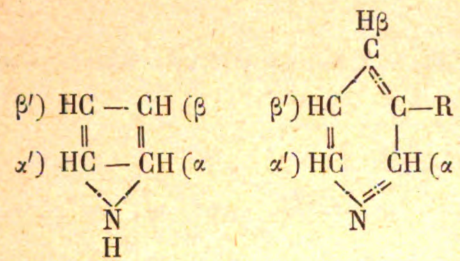
Ora di fronte a questo stato di cose, la formola del pirrolo proposta da R. Schiff perde ogni ragione d'essere preferita a quella di Baeyer, che è adottata già dalla maggior parte dei chimici, perchè una delle principali ragioni, per cui uno di noi non poteva risolversi a rigettare del tutto la formola di Schiff, era appunto la facilità con cui questa prestavasi a spiegare la trasformazione del pirrolo in derivati piridici, ammettendo che il quinto atomo di carbonio andasse a prendere la posizione « para » in rispetto all'azoto. La formola di Baeyer serve, come è noto, inoltre a porre più facilmente in rilievo le relazioni che esistono fra il pirrolo e l'indolo (2), ed è analoga a quelle che ora generalmente si ammettono pel furfurano (3) e pel tiofene.

(1) Monatshefte für Chemie IV, 456.

(2) G. Ciamician, *Sul comportamento del metilchetolo (o metilindolo) e sulla formola di costituzione del pirrolo*. Rendiconti.

(3) Vedi: Hill e Liebig's Annalen der Chemie **232**, 42-102, e F. Canzoneri e V. Oliveri in questa *Gazz. Chim.*, Vol. XVI, p. 486.

Il modo in cui il gruppo del pirrolo si trasforma in nucleo piridico rimane però sempre oscuro, bisogna ammettere che uno dei doppi legami del primo si sciolga, perchè un quinto atomo di carbonio possa entrare nel nuovo anello, che viene a formarsi:



La presente interpetrazione di questa singolare reazione serve inoltre a spiegare le trasformazioni in derivati piridici idrogenati (1) degli omologhi del pirrolo, mediante il riscaldamento con acido cloridrico. Si è osservato che queste trasformazioni hanno luogo tanto con i derivati della serie « α », che con quelli della serie « β », ma che non avvengono con quei composti, che non contengono che un radicale alcoolico al posto dell'idrogeno iminico.

Gli argomenti che s'erano tratti dalla trasformazione del pirrolo in piridina, in pro' di una formola di questa, in cui si ammette essere l'azoto legato con l'atomo di carbonio che sta in posizione « para », cadono in seguito alle esperienze che abbiamo descritto ».

(3) Vedi; G. Ciamician e Dennstedt, *Sopra un nuovo omologo del pirrolo contenuto nell'olio di Dippel.* Transunti, V, 1881.—Dennstedt e Zimmermann, Berl. Ber. XIX, 2196, 2199.

Sulla dilatazione termica dei liquidi a diverse pressioni; studio sperimentale

del Dott. GIOVAN PIETRO GRIMALDI.

PARTE SECONDA

RIASSUNTO DELL'AUTORE.

Nella prima parte di questo lavoro (1) abbiamo pubblicato i risultati ottenuti studiando a diverse pressioni la dilatazione dell'etere solforico: esporremo in questa seconda parte quelli avuti con il cloroformio e con l'idruro d'amile.

Il metodo sperimentale, salvo piccole modificazioni, è quello già descritto nella suddetta memoria; ad essa quindi rimandiamo il lettore.

Per ciò che riguarda i liquidi cimentati, il cloroformio venne purificato lavandolo molte volte con acqua ed in seguito con acido solforico concentrato e puro fino a scoloramento, poscia fu distillato parecchie volte su cloruro di calcio, rigettando le prime e le ultime porzioni. Le tracce di acido cloridrico, che si potevano forse avere per la decomposizione del cloroformio durante la distillazione, venivano tolte col carbonato di sodio puro e secco.

L'idruro d'amile si preparò per distillazione frazionata dell'essenza di petrolio. Dalle successive distillazioni di 10 litri di essenza si ottennero 50 c. c. circa di prodotto, passante alla distillazione quasi interamente fra 30° e 35°; densità a 0° $d_0 = 0,644$.

Per la grande compressibilità di questo liquido e la sua bassa temperatura di ebollizione sarebbe stato interessante spingere lo studio della sua dilatazione fino alle maggiori possibili pressioni. Una violenta esplosione, avvenuta mentre cercavo di passare dalla pressione di 22 m. dal mercurio ad una più alta, riducendo in frantumi quasi tutto l'apparecchio, pose però disgraziatamente termine

(1) Vedi Gazzetta Chimica italiana t. XV 1885.

alle mie ricerche, che sarebbe stata mia intenzione continuare per altri liquidi già pronti ad essere studiati.

Risultati. Le seguenti tabelle contengono i risultati ottenuti·

Cloroformio

Temperatura	Δ alla pressione di		δ alla pressone di		M
	1 m	15,50 m	1 m	15,50	
0°	0,00000	0,00000	0,001217	0,001190	0,000101
20	0,02510	0,02465	0,001296	0,001277	0,000128
40	0,05200	0,05115	0,001405	0,001376	0,000162
60	0,08150	0,07980	0,001544	0,001485	0,000204
80		0,11065		0,001605	

Idruro d'amile

Temperatura	Δ alla pressione di			δ alla pressione di		M
	1 m.	12 m.	22 m.	12 m.	22 m.	
0°	0,00000	0,00000	0,00000	0,001538	0,001468	0,000229
20	0,03238	0,03152	0,03075	0,001659	0,001615	0,000318
40		0,06687	0,06487	0,001881	9,001833	0,000416
60		0,10762	0,10487	0,002180	0,002121	0,000486
80		0,15450	0,15012	0,002554	0,002479	0,000610
100		0,21000	0,20417	0,003005	0,002908	0,000714

Le prime colonne delle precedenti tavole contengono le dilatazioni Δ dei due liquidi, di 20° in 20° alle diverse pressioni. Esse sono abbastanza bene rappresentate analiticamente, dalla equazione

$$\Delta = at + bt^2 + ct^3$$

dove i coefficienti a,b,c, calcolati col metodo del Degen, hanno i seguenti valori:

Cloroformio

Press. 1 m. $a = 0{,}001217$; $b = 0{,}00000160$; $c = 0{,}0000000125$
Press. 15,50 m. $a = 0{,}001190$; $b = 0{,}000002044$; $c = 0{,}0000000046$

Idruro d'amile

Press. 12 m. $a = 0{,}001514$; $b = 0{,}00000269$; $c = 0{,}0000000318$
Press. 22 m. $a = 0{,}001468$; $b = 0{,}00000280$; $c = 0{,}0000000294$

Da queste equazioni si ricavano i coefficienti veri δ di dilatazione alle diverse temperature e pressioni, che sono riportati nelle superiori tabelle. Le ultime colonne di queste contengono i coefficienti di compressibilità M alle diverse temperature , riferiti alla pressione unitaria di 1 m. di mercurio a 0° ; essi risultarono fra i limiti delle nostre esperienze indipendenti dalla pressione.

Dalla disamina dei nostri risultati sperimentali si rileva che la dilatazione dei liquidi cimentati aumenta moltissimo con la temperatura, specialmente quando si oltrepassa quello di ebollizione sotto la pressione normale, conformemente ai risultati delle esperieze di Drion, Hirn, ed Avenarius. Si ha pure che per una stessa temperatura t, la dilatazione da 0° a t diminuisce al crescere della pressione.

Equazione di Dupré

Il Dupré nella sua teoria meccanica del calore (Parigi , 60 ; pag. 144) stabilisce le seguenti equazioni

$$A = 10333\,(274 + t)\,\frac{\alpha}{\beta} \quad \text{ed} \quad A = a\Delta^2$$

che si possono assai facilmente ridurre all'altra:

$$K = \frac{T\alpha V^2}{\beta} \qquad (1)$$

nella quale T é la temperatura assoluta, V il volume del liquido a T ed alla pressione p (quando il volume di esso a 0° è uguale ad 1) , α il coefficiente vero di dilatazione alla pressione p , β il coefficiente di compressibilità a T e K una costante che dipende soltanto dalla natura del corpo.

Come si fece vedere nella prima memoria sostituendo nella (1) i valori di α, β, V, determinati sperimentalmente per l'etere solforico alle diverse temperature, si hanno dei valori di K non costanti, ma crescenti con l'aumentare della temperatura. Simile risultato si è pure avuto calcolando nello stesso modo i valori di K per l'idruro d'amile, anzi in questo caso l'aumento di essi con la temperatura è assai più rapido (1).

Dietro questi risultamenti ho voluto rivedere i calcoli dei quali Duprè si serve per stabilire la sua equazione ed ho trovato come ora mostrerò che, egli trascura un termine, il quale se trascurabile nella maggior parte dei casi, specialmente quando si tratta di solidi o di liquidi poco dilatabili, nel caso invece di liquidi molto dilatabili, come quelli da noi studiati, può avere notevole influenza.

Il Duprè partendo dal teorema di Carnot ricava la seguente equazione

$$A = T\frac{dp}{dt} \qquad (2)$$

dove T è la temperatura assoluta, p la pressione alla quale è sottomesso il corpo quando il suo volume specifico è v e la temperatura centigrada t, A è la quantità ch'egli chiama *attrazione al contatto*, cioè l' attrazione che esercitano l'una sull'altra le parti del corpo, situate dai due lati di una medesima sezione piana, e che noi, limitandoci allo studio dei liquidi, chiameremo più propriamente pressione interna, risultante dalle attrazioni molecolari.

Nello stabilire tale equazione si ammette che il lavoro esterno sia trascurabile rispetto al lavoro interno, ciò che nel caso dei liquidi e dei solidi si è autorizzati a fare (2).

(1) Nello stesso modo si comportano la benzina e gli alcooli propilico ed isobutilico, come si può ricavare dai risultati sperimentali del Pagliani (R. Accad. dei Lincei, serie 3ª, vol. XIX).

(2) La (2) può dimostrarsi, come ha fatto vedere Heen (Bull. de l'Acad. Royale de Belgique, 3e série, tome IX, 1885) nel modo seguente. La Termodinamica ci fornisce l'equazione

$$C_p - C_v = \frac{1}{E}T\frac{dv}{dt}\frac{dp}{dt} \qquad (3)$$

D'altra parte poichè quando si riscalda un corpo, per vincere le attrazioni molecolari si impiega, nel caso in cui il lavoro esterno è tra-

Inoltre dalla $f(p,v,t) = 0$ si ricava come è noto

$$\frac{dp}{dt} = \frac{\frac{dv}{dt}}{\frac{dv}{dp}} \tag{5}$$

e chiamando α il coefficiente di dilatazione vero alla pressione p, β il coefficiente di compressibilità a t e v_0 il volume del corpo a 0° si ha per definizione

$$\alpha = \frac{1}{v^0} \frac{dv}{dt} \tag{5'}$$

$$\beta = \frac{1}{v} \frac{dv}{dp} \tag{5''}$$

e quindi

$$\frac{dp}{dt} = \frac{v_0}{v} \frac{\alpha}{\beta} = \frac{\alpha}{\beta + \Delta\beta} \tag{6}$$

chiamando Δ la dilatazione dell'unità di volume da 0° a t.

Il Dupré trascura il termine $\Delta\beta$ del denominatore della (6) e sostituisce nella (2) il valore approssimato (1).

$$\frac{dp}{dt} = \frac{\alpha}{\beta} \tag{6'}$$

Tale semplificazione non si è autorizzati a fare nel nostro caso, Δ essendo considerevole.

Sostituendo invece nella (2) il valore di $\frac{dp}{dt}$ dato dalla (6) si ha

$$A = T \frac{\alpha}{\beta} \frac{v_0}{v} \tag{7}$$

---

scurabile, una quantità di calore eguale alla differenza dei calorici specifici a pressione ed a volume costante si ha

$$C_p - C_v = \frac{1}{E} \frac{dv}{dt} A \tag{4}$$

Eguagliando fra di loro la (3) e la (4) si ottiene la (2).

(1) Anche noi per semplificare, volendo dare una idea della variazione dei coefficienti di tensione $\frac{dp}{dt}$ dell'etere con la temperatura e la pressione, ci siamo serviti della (6' nei calcoli della tavola della 1ª memoria (Gazz. Ch. l. c. p.). Essa però non può sostituirsi nella (2 invece della (6 qualora si richieda maggiore esattezza.

la quale relazione ci permette di poter calcolare A alle diverse temperature e pressioni con maggiore esattezza.

Passiamo ora a ricercare la legge secondo la quale A varia al variare del volume di uno stesso liquido.

Consideriamo perciò uno strato delle sue molecole, attirato da uno strato sottostante secondo una funzione qualunque della distanza. Se la densità del corpo cresce, poichè tale aumento di densità o di numero di molecole avviene egualmente nei due strati e le molecole per il loro grandissimo numero occupano tutte le posizioni possibili, è facile comprendere che la pressione interna dovrà essere proporzionale al quadrato della densità del liquido e perciò inversamente proporzionale al quadrato de volume.

Si avrà quindi

$$A = \frac{m}{V^2} \tag{8}$$

dove m è una costante.

Chiamando K il valore di A quando $t = 0$ e quindi $V = V_0$ si avrà

$$A = K \frac{V_0^2}{V^2} \tag{8'}$$

Eguagliando i valori di A ricavati dalla (7) e dalla (8′) si ha

$$K = \frac{T\alpha V}{\beta V_0} = \frac{T\alpha}{\beta}(1 + \Delta) \tag{9}$$

e facendo $V_0 = 1$ avremo

$$K = \frac{T\alpha V}{\beta} \tag{10}$$

che è una equazione più approssimata di quella del Dupré [1].

Esaminiamo ora come la (10) si comporta quando viene paragonata ai fatti sperimentali.

(1) Faremo qui osservare che sostituendo nella verifica sperimentale della (1) $\alpha = \frac{1}{V}\frac{dV}{dt}$ invece del coefficiente di dilatazione $\frac{1}{V_0}\frac{dV}{dt}$ essa ci dà valori numerici eguali a quelli che si hanno dalla (10). Il Dupré è molto oscuro su questo riguardo, probabilmente perchè egli si occupa soltanto di determinare i valori numerici dell'attrazione al contatto per alcuni solidi ed alcuni liquidi alla temperatura ordinaria, nel qnale caso i valori dati dalla (1) coincidono sensibilmente con quelli dati dalla (10).

Nelle seguenti tavole sono riportati i valori di $\frac{K}{100}$ ottenuti, per l'etere solforico e l'idruro d'amile, sostituendo nella (10) i valori numerici di T, α, V, β alle diverse temperature e pressioni.

Etere solforico

Temperatura	Valori di $\frac{K}{100}$ e differenze					
	Pressione 9m	Differenze della media	Pressione 17m	Differenze della media	Pressione 25m	Differenze dalla media
0°	20,1	+0,7	19,5	+0,6	19,1	+0,6
20	18,7	—0,7	18,7	—0,2	18,3	—0,2
40	19,2	—0,2	18,8	—0,1	18,4	—0,1
60	19,4	+0,0	18,8	—0,1	18,3	—0,2
80	19,1	—0,3	18,6	—0,3	18,1	—0,4
100	19,8	+0,4	19,2	+0,3	18,8	+0,3
Media	19,4		18,9		18,5	

Idruro d'amile

Temperetura	Valori di $\frac{K}{100}$ e differenza			
	Pressione 12	Differenze dalla media	Pressione 22m	Differenze dalla media
0°	18,3	+1,4	17,5	+0,9
20	15,7	—1,2	15,3	—1,3
40	15,1	—1,7	14,6	—2,0
60	16,5	—0,4	16,3	—0,3
80	17,0	+0,1	16,4	—0,2
100	18,9	+2,0	18,2	+1,6
Media	16,9			

Come si vede, i valori di K nelle superiori tavole non sono perfettamente costanti.

Bisogna però osservare su questo riguardo:

1. Che le differenze dei diversi valori di K dalla media si alterano in modo irregolare e che le maggiori differenze si hanno a 0° ed a 100°, alle quali temperature estreme la determinazione del valore di α è meno sicura.

2. Che un piccolo errore nella dilatazione può influire notebolmente sulla determinazione di α e che β viene determinato per differenza delle dilatazioni, quantità molto grandi relativamente ad esso.

Queste piccole cause di errore hanno grande influenza sulla determinazione dei diversi valori di K. Si potrebbero quindi atattribuire le differenze fra essi agli errori inevitabili di osservazione ed ammettere che la (10) sia verificata per l'etere solforico e l'idruro d'amile.

Ciò non avviene per il cloroformio. Nella seguente tabella sono esposti i valori di $\frac{K}{100}$ calcolati con la (10) nel modo anzidetto

Temperatura	Valori di $\frac{K}{100}$ alla pressione di 1m	Valori di $\frac{K}{100}$ alla pressione di 15,50m
0°	32,9	32,1
20	30,4	29,9
40	28,6	27,9
60	27,3	26,1

Si vede nettamente che i valori di K in questo caso decrescono con la temperatura. La equazione (10) non è dunque applicabile al cloroformio.

Passiamo ora ad esaminare a che cosa possa attribuirsi questo comportamento del cloroformio diverso da quello degli altri due liquidi. Faremo anzitutto osservare che nello stabilire la (8) si è ammesso implicitamente che la pressione interna sia indipendente dalla temperatura e dipendente solo dal volume, e che la (8) è l'identica relazione adoperata dal Van der Waals quando stabilisce la sua equazione generale dell'isoterma.

Come è noto Clausius (1) ha fatto rilevare che l'equazione di Van der Waals dà dei risultati approssimati nella maggior parte dei casi ma non esatti dell'intutto, specialmente alle basse temperature quando, cioè, i gas si avvicinano allo stato liquido. Per spiegare tali differenze Clausius fa osservare che la pressione interna oltrechè dal volume, debba dipendere anche dalla temperatura, e che debba crescere quando questa diminuisce. È difatti probabile che, specialmente a basse temperature, due o più molecole si uniscano temporaneamente fino a che per nuovi urti tornino a separarsi. Per tener conto di questa influenza della temperatura,

(1) Ann. der Physik und Chemie, t. IX (1880).

Clausius sostituisce, nella sua equazione dell' isoterma, al termine $\frac{m}{v^2}$ stabilito dal Van der Waals il termine

$$\frac{m'}{T(v+c)^2}$$

dove T è la temperatura assoluta e c una nuova costante.

Un fatto simile è assai probabile avvenga nel nostro caso. È possibile che riscaldando il liquido un numero più o meno grande di molecole si disgreghino in altre meno complicate, subendo così la dissociazione fisica (1).

In tal caso, restando il volume invariato, A non può rimanere costante col variare della temperatura, ma andrà decrescendo al crescere di essa. In generale noi potremo adunque, ammettendo che il liquido subisca la dissociazione fisica sostituire alla (8) la equazione seguente

$$A = \frac{C}{V^2(1+\mu)} \qquad (8')$$

dove μ è una funzione di t crescente al crescere della variabile. Per determinare tale funzione non si hanno ora dati sufficienti.

Abbiamo in tal caso chiamando μ_0 e K' i valori particolari di μ ed A quando $t = 0$

$$A = K' \frac{V_0^2}{V^2} \frac{1+\mu_0}{1+\mu} \qquad (8'')$$

E sostituendo il valore di A dato dalla (8'') nella (7) avremo

$$K' = \frac{T\alpha V(1+\mu)}{\beta V_0(1+\mu_0)} \qquad (11)$$

(1) Nel suo saggio di teoria dei liquidi Heen (Annales de Chimie et de Physique, 6me serie, t. V, 1885) distingue le molecole in gasogeniche e liquidogeniche; le prime sarebbero le molecole che costituiscono i gas ed i vapori, le seconde quelle più complesse che costituiscono i liquidi: secondo l'autore le molecole liquidogeniche non sarebbero formate dalla semplice sovrapposizione delle molecole gasogeniche, ma bensì dall'unione di un numero più o meno grande di esse, saldate così intimamente fra di loro da formare realmente molecole di un nuovo ordine. La dissociazione fisica, che Heen chiama anche depolimerizzazione, sarebbe prodotta dalla rottura di alcune delle molecole liquidogeniche, sia completa in molecole gasogeniche, sia incompleta formando molecole liquidogeniche meno complicate.

la quale ci dimostra, poichè $\frac{1+\mu}{1+\mu_0}$ cresce con t, che se K' resta costante nella (11), K nella (9) deve andare decrescendo con l'aumentare della temperatura precisamente come avviene per il cloroformio e come avverrebbe evidentemente per le sostanze che, secondo le esperienze del Pagliani, soddisfano alla (1) (toluene, xilene, cimene).

Riassumendo possiamo concludere:

a) L'equazione del Duprè deve venire trasformata nella (10) perchè dia valori della pressione interna più approssimati e più conformi ai risultamenti sperimentali.

b) L'equazione così trasformata è soddisfatta per alcuni liquidi; per altri dà valori della costante decrescenti con la temperatura. Queste divergenze possono probabilmente esser prodotte dalla dissociazione fisica che subiscono alcuni liquidi quando se ne aumenta la temperatura.

Equazione di Heen

Nel suo saggio di teoria dei liquidi Heen [1] ammette le due seguenti ipotesi:

I) Quando per effetto del calore si dilata un liquido, ad eguali aumenti di temperatura, corrispondono eguali lavori di dilatazione.

II) Le molecole dei liquidi si attirano reciprocamente in ragione inversa della n^{ma} potenza della distanza.

Parogonando poi i risultati delle sue deduzioni teoretiche con le esperienze egli trova $n=7$; per semplicità di calcolo egli pone $m=\frac{n}{3}$ quindi $m=\frac{7}{3}$.

Dalle superiori ipotesi egli ricava analiticamente le due seguenti equazioni:

$$\frac{\beta_t}{\beta_0} = \frac{T_t}{T_0} V^{2m-1} = \frac{T_t}{T_0} V^{3,666} \qquad (12)$$

$$\frac{dV}{dt} = \alpha_0 V^m = \alpha_0 V^{2,333} \qquad (13)$$

[1] Annales de Chemie et de Physique 6me serie, tome V, 1885; Bull. de l'Acad. Royale de Belgique 3ª serie, tome IX, 1885.

β_t, β° sono i coefficienti di compressibilità, T_t, T^0 le temperature assolute a t ed a 0° V il volume a t, quando $V_0 = 1$, ed α_0 il coefficiente vero di dilatazione a 0°.

La (13) è ricavata da Heen dalle ipotesi I e II, la (12) dalle suddette e dalla equazione (2).

Essa è adunque una trasformazione della (10) fatta mediante le ipotesi sopracennate.

La (12) è stata sottoposta da Heen per alcuni liquidi a verifiche sperimentali con risultato a dir vero abbastanza soddisfacente. Per alcuni però essa ci dà valori un po' meno approssimati di quelli che si possono ricavare dalla (10).

Per il valerianato di amile, per esempio, abbiamo i seguenti valori di β_t.

t	β_t osservato	β_t calcolato con la 12)	β_t calcolato con la 10)
10°	0,0000882	—	—
99°	0,0001559	0,0001640	0,0001568

nel quale caso si vede, che la (10) da valori più vicini agli sperimentali di quelli che dà la (12).

Le nostre esperienze ci permettono di fare per i nostri liquidi la verifica sperimentale della (1) alle diverse temperature e pressioni.

Nelle seguenti tabelle sono riportati i valori di β_t osservati e calcolati.

Etere solforico

t	β_t osser.	β_t calc. 9m.	β_t calc. 22m.	Differ.
0°	0,000207	»	»	»
40	0,000316	0,000299	0,000297	+18
80	0,000517	0,000447	0,000439	+74
100	0,000632	0,000556	0,000554	+77

Cloroformio

t	β_t osser.	β_t calc. 1m.	β_t calc. 15,50	Differ.
0°	0,000101	»	»	»
40	0,000157	0,000139	0,000138	+19
60	0,000210	0,000164	0,000163	+47

Idruro d'amile

t	βt osser.	βt calc. 12m.	βt calc. 22m.	Differ.
0°	0,000229	»	»	»
40	0,000416	0,000333	0,000331	+ 84
80	0,000610	0,000501	0,000495	+112
100	0,000714	0,000629	0,000618	+ 91

Come si vede nettamente dalla disamina delle superiori tabelle i coefficienti di compressibilità calcolati con la (12) risultano costaniemente inferiori a quelli osservati e le differenze vanno in generale crescendo con la temperatura.

Per la (13) Heen ha trovato che essa dà risultati abbastanza soddisfacenti per liquidi in generale poco dilatabili. Il più grande dei coefficienti veri di dilatazione di essi, infatti alla più alta temperatura alla quale egli ha operato non supera 0,00165.

L'Heen ha inoltre trovato paragonando i coefficienti di dilatazione dati dalla sua formola e quelli determinati dal Drion, differenze molto considerevoli.

Paragonando ora la (13) con le dilatazioni da noi studiate, si hanno anche differenze piuttosto notevoli. Nelle seguenti tabelle sono riportati i coefficienli veri di dilatazione osservati e quelli calcolati con la (13) alle diverse temperature e pressioni.

Etere solforico

t	Pressione 9m			Preasione 22m		
	$\frac{dV}{dt}$ osserv.	$\frac{dV}{dt}$ calcol.	Differenze	$\frac{dV}{dt}$ osserv.	$\frac{dV}{dt}$ calcol.	Differenze
0°	0,001520	»	»	0,001449	»	»
20	0,001613	0,001633	— 20	0,001567	0,001553	+ 14
40	0,001805	0,001761	+ 44	0,001753	0,001670	+ 83
60	0,002141	0,001944	+197	0,002032	0,001814	+218
80	0,002431	0,002107	+224	0,002319	0,001985	+334
100	0,002794	0,002337	+457	0,002679	0,002192	+487

Cloroformio

t	Pressione 1m			Pressione 15,50 m		
	$\frac{dV}{dt}$ osserv.	$\frac{dV}{dt}$ calcot.	Diffe-renza	$\frac{dV}{dt}$ osserv.	$\frac{dV}{dt}$ osserv.	Diffe-renze
0°	0,001217	»	»	0,001190	»	»
20	0,001296	0,001289	+ 7	0,001277	0,001260	+17
40	0,001405	0,001373	+32	0,001376	0.001337	+39
60	0,001544	0,001461	+83	0,001485	0,001423	+62
80	»	»	»	0,901605	0,001520	+85

Idruro d'amile

t	Pressione 12 m			Pressione 22 m		
	$\frac{dV}{dt}$ osserv.	$\frac{dV}{dt}$ calcol.	Diffe-renze	$\frac{dV}{dt}$ osserv.	$\frac{dV}{dt}$ calcol.	Diffe-renze
0°	0,001538	»	»	0,001468	»	»
20	0,001659	0,001653	+ 6	0,001615	0,001576	+ 29
40	0,001881	0,001789	+ 92	0,001833	0,001700	+133
60	0,002180	0,001952	+228	0,002121	0,002035	+269
80	0,002554	0,002150	+404	0,002479	0,002035	+444
100	0,003005	0,002400	+605	0,002908	0,002264	+644

Esaminando le superiori tabelle si vedrà, che i coefficienti calcolati con la equazione di Heen risultano costantemente inferiori a quelli osservati e le differenze aumentano rapidamente con la temperatura, precisamente como avviene per il paragone dei coefficienti di dilatazione trovati dal Drion.

Heen attribuisce queste divergenze alla dissociazione fisica che subiscono i liquidi con l'aumentare della temperatura, e dimostra che tale dissociazione deve far crescere i valori di $\frac{dV}{dt}$.

Sembra che tale spiegazione non si possa accettare nel nostro caso. Essa infatti, attesa l'entità delle differenze da noi avute, ci condurrebbe ad ammettere che la dissociazione fisica fosse molto notevole per l'etere solforico e l'idruro d'amile, ciò che è contrario ai risultamenti da noi ottenuti nella verifica sperimentale della equazione (10).

Sembra adunque che la (13) non sia generale per tutti i liquidi e per alcuni di essi dia dei coefficienti di dilatazione più piccoli di quelli sperimentali.

Poichè con la (12) siamo venuti ad una conclusione identica, e tanto l'una che l'altra equazione sono conseguenze analitiche delle due ipotesi; 1° che ad eguali aumenti di temperature corrispondano eguali lavori di dilatazione; 2° che le molecole dei liquidi si attirino in ragione inversa della settima potenza della distanza, ci sembra ciò possa mostrare che una di tali ipotesi od entrambe non siano generalmente applicabili a tutti i liquidi.

Sulla composizione della colombite di Craveggia in Val Vigezzo;

di ALFONSO COSSA.

L'importante scoperta fatta dal collega prof. Giovanni Struever della presenza della colombite tra i minerali della pegmatite di Craveggia (1) mi ha invogliato ad intraprendere lo studio chimico di questo interessante minerale. — Recatomi nello scorso autunno in Val Vigezzo, potei anche per le indicazioni di cui mi fu cortese il cav. Gio. B. Dell' Angelo, solerte ed intelligente raccoglitore di minerali di quella incantevole vallata, rintracciare una quantità di materiale sufficiente per le ricerche che desiderava di eseguire, nei massi di pegmatite sparsi nel *piano dei Lavonchi* e in più

(1) *Sulla colombite di Graveggia.* Transunti della R. Accademia dei Lincei. Seduta del 14 dicembre 1884. — La pegmatite di Craveggia venne per la prima volta fatta conoscere dal prof. G. Spezia nella sua Nota sopra una nuova varietà di berillo. Atti della R. Accademia delle scienze Torino, 1882.

luoghi a differenti altezze salendo sul pendìo orientale del monte nel quale è praticata la strada mulattiera che conduce all'*Alpe Marco* costeggiando la riva destra del torrente Vasca.

Le ricerche fatte per trovare in posto il giacimento della pegmatite così interessante pei minerali che racchiude riuscirono infruttuose. Si può arguire però che questo giacimento si trova non molto lontano dal luogo dove giacciono i massi distaccati dal fatto che a poca distanza dal piano dei Lavonchi affiorano in più luoghi banchi di un gneiss a mica nera finissima, simile a quello che si trova aderente ad alcuni dei massi sciolti di pegmatite. Negli ultimi giorni della mia dimora in Val Vigezzo poi due giovani miei nipoti che mi hanno sempre validamente aiutato nelle mie ricerche, ad un'ora circa dalla vetta del monte Zicchero che ergesi oltre la riva sinistra del torrente Vasca al di là del passo detto le *bocchette di S. Antonio*, trovarono una pegmatite formata da quarzo cinereo, grossi cristalli di tormalina nera e di feldspato simili a quelli che caratterizzano la pegmatite di Craveggia. Ora non è improbabile che continuando le ricerche in quella località si trovino insieme ai minerali ora menzionati anche il berillo e la colombite.

Come fu già accennato dal prof. Struever, la colombite trovasi disseminata nel quarzo, nel feldspato e nel berillo. Nel materiale da me raccolto ho constatato che il berillo nel quale trovasi la colombite è sempre alterato, opaco e di colore giallognolo; non trovai mai traccia del minerale raro nei cristalli trasparenti di berillo. Aggiungo ancora che rompendo un cristallo di tormalina vi trovai incluso un cristallino aciculare ben definito di colombite.

La scelta del materiale destinato alle ricerche chimiche presenta qualche difficoltà per due motivi. In primo luogo, come fu già rilevato dal prof. Struever nella Nota già menzionata e dal prof. Piccini in una notizia preliminare presentata all'Accademia dei Lincei (1), la colombite trovasi nella pegmatite di Craveggia associata ad altri minerali coi quali senza un attento esame si potrebbe facilmente confondere. — Nei saggi da me raccolti questi minerali erano i seguenti:

1° Un minerale di colore grigio plumbeo, con splendore metallico, meno pesante della colombite. Contiene in grande quantità l'acido titanico, si trova unicamente impigliato nel quarzo grigiastro ed in cristalli di solito molto più voluminosi di quelli della colombite.

(1) *Su un minerale che accompagna la colombite di Craveggia.* Rendiconti della R. Accademia dei Lincei. 1 agosto 1886.

2° Un minerale in cristalli aciculari di colore grigio metallico, e simili nell'aspetto all'eschinite.

3° Un minerale nero, compatto, con lucentezza resinosa nelle superficie di frattura e che rassomiglia alla samarskite. — Di questi minerali sta occupandosi l'egregio collega prof. Piccini.

In secondo luogo esaminando bene i cristalli di vera colombite, si trova che essi si possono raggruppare in tre tipi differenti, ai quali corrisponderà senza dubbio una diversità nella composizione e specialmente nel rapporto tra le quantità di acido tantalico e niobico.

1° Tipo. Cristalli neri con splendore metallico non troppo pronunciato, aventi una densità eguale a 5,67. Il colore della loro polvere è bruno rossastro simile a quello della polvere dell'ematite.

2° Tipo. Cristalli neri, molto più splendenti dei precedenti. Hanno un peso specifico eguale a 5,78; il colore della loro polvere è più chiaro di quella della colombite precedente. Questi cristalli, che io ho trovato esclusivamente nel quarzo, sono perfettamente simili al più bel campione di colombite, che io potei ammirare nella collezione del cav. Dell'Angelo.

3° Tipo. Cristalli di colombite ricoperti da una patina di colore verde chiaro.

Che la colombite di una stessa località possa presentare differenze notevoli nella sua composizione è un fatto più d'una volta constatato. Marignac osservò nei cristalli di questo minerale proveniente da Bodenmais dei campioni che avevano le densità 5,74: 5,92 e 6,06 e contenevano rispettivamente 13,4; 27, 1 e 34,5 per cento di acido tantalico (1).

Le mie ricerche furono eseguite esclusivamente sui cristalli di colombite del primo tipo, che sono quelli che si presentano in maggior quantità nella pegmatite di Craveggia. Nella loro scelta usai la massima diligenza, provando per ogni frammento di cristallo il colore della polvere e la sua infusibilità per non incorrere nel pericolo di confondere la colombite con qualche frammento minuto di tormalina. Devo aggiungere che la scelta mi fu resa meno difficile dall'avere io potuto osservare in Roma i campioni di cristalli di colombite pei quali il prof. Struever eseguì le misure cristallografiche, che valgono da sole a stabilire l'identità di questo minerale.

(1) *Recherches sur les combinaisons du niobium.* Deux Mem. Arch. des sc. phys. et naturelles de Genève. Tomo XXV, pag. 5 (1886).

La determinazione del peso specifico eseguita con un piccolo picnometro alla temperatura ordinaria, diede i risultati seguenti:

Con grammi	2,887	Frammenti di cristalli	p. s.	5,66
» »	1,580	» »	»	5,69
» »	0,550	un cristallo unico	»	5,67

Il minerale non cangia sensibilmente di peso col riscaldamento; è infusibile. Col sale di fosforo nella fiamma riducente fornisce una perla trasparente di colore rosso carico, la quale riscaldata nuovamente sul carbone in presenza dello stagno, non cangia punto colore. La polvere del minerale dà pure ben distinte le reazioni caratteristiche del ferro e del manganese.

La colombite di Craveggia, ridotta in fina polvere, si decompone completamente e facilmente per la fusione col bisolfato potassico, formando una massa vetrosa, omogenea, affatto trasparente e colorata in giallo bruno. — Un vetro ottenuto per la fusione di circa un grammo di minerale con cinque grammi di bisolfato potassico osservato collo spettroscopio sotto lo spessore di circa un centimetro, non palesa alcuna stria d'assorbimento caratteristica di alcune delle terre della cerite.

Questa massa vetrosa, per il trattamento successivo con acqua fredda e bollente, diviene opaca, si scioglie in parte e lascia un residuo insolubile costituito da una sostanza polverolenta, amorfa, e di colore bianco leggermente giallognolo. — La soluzione acquosa non s'intorbida anche con una ebollizione prolungata, escludendosi così la presenza dell'acido titanico. — L'acido ossalico non fornisce traccia di ossalato d'ittria. Questa soluzione acquosa oltre all'eccesso di solfato potassico contiene solfato ferroso, solfato manganoso, piccolissime quantità di calce e tracce di magnesia. — Il residuo insolubile di colore bianco giallognolo, trattato prima con solfidrato d'ammoniaca annerisce, e poi lavato con acido cloridrico molto diluito diviene perfettamente bianco dopo la calcinazione. Nel liquido derivante dal trattamento con solfidrato ammonico si depone, dopo la neutralizzazione con un acido, una piccolissima quantità di solfuro di stagno. La soluzione cloridrica contiene ferro e manganese. Non potei constatare in questo minerale la presenza del tungsteno — Il residuo insolubile, bianco e calcinato venne decomposto per la fusione con fluoridrato potassico. Si ottiene un prodotto completamente solubile nell'acqua inacidita appena con poche gocce di acido fluoridrico. Concentrando la soluzione si ebbero prima dei cristalli prismatici (fluotantalato potassico) e poi delle laminette

talcoidi (fluossiniobiato di potassio); i primi cristalli diedero con una soluzione acquosa di tannino il precipitato giallo caratteristico dell'acido tantalico; gli altri collo stesso reattivo un precipitato giallo chiaro, ma che dopo alcun tempo acquista una tinta rosso di cinabro, reazione caratteristica dell'acido niobico.

Per escludere con sicurezza la presenza dell'ossido di cerio nella colombite di Craveggia, trattai il residuo insolubile nell'acqua proveniente dal trattamento del minerale con bisolfato potassico, con una soluzione di carbonato sodico, la quale, come è noto, avrebbe scomposto il solfato doppio cerosopotassico in carbonato di cerio ed in solfati alcalini; ma i risultati furono negativi.

L'analisi quantitativa eseguita con grammi 0,959 di minerale diede i seguenti risultati:

acidi niobico e tantalico	78.52
ossido ferroso	9.84
ossido di manganese	8.98
acido stannico	0.23
ossido di calcio	1.17
ossido di magnesio	traccie
	98,74

Per determinare *approssimativamente* le quantità relative di acido niobico e tantalico, seguii fedelmente il metodo suggerito da Marignac (1). Da grammi 0,75 della miscela dei due acidi potei separare grammi 0,30 di fluotantalato potassico puro; quantità corrispondente a circa 17 parti di acido tantalico in cento parti di colombite analizzata.

In quelle poche analisi di colombiti pubblicate dal 1867 in poi, nelle quali sono indicate le quantità rispettive di acido tantalico e niobico contenute in cento parti in peso di minerale, con due cifre decimali e pertanto coll'approssimazione di un diecimillesimo, si deve ammettere che gli autori abbiano eseguito l'analisi impiegando quantità relativamente grande di minerale. Infatti se l'analisi fosse eseguita appena con un grammo di minerale, bisognerebbe ritenere che col metodo proposto da Marignac si possono separare i due acidi con una esattezza che arriva fino ad un decimilligrammo. Ma nelle relazioni delle analisi di colombiti, che

(1) Luogo citato.

potei consultare, ne trovai appena *una* nella quale fosse indicata la quantità del minerale impiegato. Questa analisi fu eseguita da Janowsky (1), il quale impiegò in quattrò saggi di una stessa colombite grammi 1,032; 0,871; 0,597; 0,468 di minerale. I risultati delle quattro determinazioni di acido tantalico, indicati con due cifre decimali, presentarono una differenza massima di 0,97 per cento.

Lawrence Smith (2) pubblicando l'analisi di una colombite della Carolina del Nord, dice schiettamente di non avere separato l'acido tantalico dal niobico, perché i metodi proposti per questa separazione non gli diedero risultati soddisfacenti.

Il metodo di Marignac basato sulla differenza di solubilità del fluotantalato e del fluossiniobiato di potassio permette di ottenere i due acidi *puri*, ma per il principio medesimo su cui si fonda, come venne esplicitamente dichiarato dallo stesso suo autore, non acconsente una *esatta* separazione quantitativa. Per dare un'idea del grado d'approssimazione del metodo da lui proposto, Marignac lo applicò all'analisi della colombite di Limoges. In una separazione eseguita con 60 grammi di minerale ottenne 13,8 per cento di acido tantalico, mentre in un'altra operazione fatta con due grammi della stessa colombite, la quantità trovata d'acido tantalico fu di 12,2 per cento; ma la quantità esatta dei due acidi tantalico e niobico contenuta nella colombite di Limoges essendo sconosciuta, ci manca un dato necessario per giudicare dell'entità dell'errore commesso nelle due analisi. Sarebbe assai interessante di determinare il grado di approssimazione acconsentito dal metodo di Marignac, applicandolo a miscugli fatti con quantità conosciute dei due acidi. Inoltre si desiderano nuovi studì sulla solubilità del fluotantalato e del fluossiniobiato potassico per conoscere in quale misura differenti quantità di acido fluoridrico libero e la presenza di un sale influiscano sul coefficiente di solubilità dell'altro.

Per riconoscere se i cristalli di fluotantalato potassico sono completamente separati da quelli di fluossiniobiato di potassio, Marignac consiglia di ricorrere alla nota reazione fornita dall'acido tannico, avvertendo molto opportunamente che la colorazione rosso-cinabro caratteristica dell'acido niobico qualche volta non appare

(1) *Ueber Niobit und ein neues Titanat vom Isergebirge.* Berichte d. mathem. naturwis. Classe der k. Akademie der Wissensch. zu Wien, vol. LXXX, pag. 34 (1879).

(2) *Examination of american minerals.* Sillim. Amer. Journ. of. sc. Serie 3ª, Vol. XIII, pag. 358 (1877).

che dopo due ore. Ora dalle mie esperienze risulta che in date circostanze, facili a verificarsi nel corso della separazione dei due acidi della colombite, il tempo necessario perchè il prodotto della reazione tra gli acidi tannico e niobico passi dalla tinta giallo chiara a quella rossa può raggiungere persino dodici ore.

Su questa reazione e sopra altre che servono a distinguere i composti del tantalio da quelli del niobio, mi riservo di pubblicare in seguito i risultati di ricerche che sto eseguendo colla collaborazione del mio assistente dott. C. Montemartini.

Termino questa Nota con una osservazione relativa alla forma cristallina del fluotantalato potassico. Secondo le misure eseguite da Marignac (1), questo sale avrebbe una forma appartenente al sistema trimetrico. Ora esaminando al microscopio nella luce polarizzata i cristalli di fluotantalato potassico ottenuti nell'analisi della colombite di Craveggia, vidi che essi non si estinguono parallelamente all'asse maggiore del prisma, ma soltanto e costantemente quando questo asse forma un angelo di circa 25° con la sezione principale del nicol. Nel dubbio che il sale ottenuto dal minerale di Craveggia non fosse puro, preparai una quantità grande di fluotantalato potassico decomponendo un chilogrammo circa di colombite di Brancheville nel Connecticut, che ebbi in dono dall'egregio professore Brush. Il sale purificato con tre cristallizzazioni successive, e contenente 56,35 per cento di acido tantalico (quantità teorica 56,49), si comportò otticamente nello stesso modo dei cristalli ottenuti dalla colombite di Craveggia. Pertanto si dovrebbe conchiudere, stando ai caratteri ottici, che il fluotantalato potassico ha una forma clinoedrica.

Torino—Laboratorio Chimico della Scuola degl'Ingegneri — Febbraio 1887.

---

(1) *Recherches sur les combinaisons du tantale.* Archives des sciences phys. et nat. de Genève. Tomo XXVI, pag. 108 (1866).

Ricerche di chimica vulcanologica
Sullo sviluppo dell'acido cloridrico, dell'anidride solforosa e del iodio dai vulcani;

di L. RICCIARDI.

Monticelli, Cavelli, Gay-Lussac, Bunsen, Boussingault, Guiscardi, Scacchi, Palmieri, Fouquè e tanti altri scienziati che si sono occupati con grande abnegrazione, del progresso della scienza, dei fenomeni che avvengono nelle conflagrazioni vulcaniche , studiando le emanazioni gassose dei crateri e delle fumarole, alcuni vennero nella conclusione che nei primi parossimi vulcanici l'acido che prima si sviluppa sia il cloridrico e che gli succeda immediatamente l'anidride solforosa ed altri composti che ora non è il caso di ricordare.

Nel 1883, studiando i gas che si sviluppavano dai crateri eccentrici formatisi sull'Etna a circa 1200 metri sul livello del mare, trovai che nel primo giorno della eruzione dalle gole di quella serie di crateri si sviluppava anidride solforosa e nei giorni successivi comparve l'acido cloridrico. Non è mia intenzione di insistere su quanto osservai in quell'epoca, poichè presto la massima fiducia alle osservazioni fatte da quegli illustri scienziati tanto benemeriti della scienza, ma ho creduto di dover ricordare questo fatto, perchè ulteriori osservazioni possono decidere se ed in quali casi si sviluppi prima l'uno che l'altro composto.

Una serie di esperienze, principiate con altro indirizzo, mi hanno dati risultati molto importanti per tenerli celati; riferisco intanto in breve sui risultati da me ottenuti cimentando il granito ed alcune rocce vulcaniche, prima polverizzate, con diversi sali che indubbiamente prendono parte nei fenomeni vulcanici.

Come si produce l'acido cloridrico? È noto che il cloruro di magnesio e dei metalli del suo gruppo, in presenza dell'acqua e per l'azione del calore si decompongono svolgendo HCl. Nelle prime esperienze che feci con granito polverizzato e cloruro di sodio *raffinato* e con le polveri delle lave dell'Etna, del Vesuvio e dei vulcani estinti dei Campi Flegrei e dei dintorni di Roma,

attribuivo lo sviluppo dell'HCl alla presenza del $MgCl_2$ che accompagna quasi sempre il NaCl (1). Ma il fatto aveva di già attirato la mia attenzione, tanto che volli ripetere l'esperimento preparando del NaCl puro.

Presi della polvere di granito e di lave vulcaniche italiane e la mescolai con cloruro di sodio puro e fuso, poi misi tutto in un tubo di vetro infusibile e lo scaldai al calor rosso oscuro e quindi al rosso bianco; ottenni sviluppo di HCl. Quando poi feci l'esperimento con la polvere delle lave dell' Etna, del vesuvio ec. ec. oltre all'HCl si condensò sulle parti fredde del tubo il cloruro ferrico.

Facendo arrivare vapore acqueo sulle miscele contenute nei tubi dell'esperienze suindicate, si sviluppò una maggiore quantità di HCl. Questo fatto riconferma l'ipotesi della genesi idrotermale delle rocce cristalline e vulcaniche, poichè senza l'intervento del vapore acqueo si otteneva sviluppo di HCl, ma questo acido non si sarebbe al certo formato per la decomposizione del NaCl fuso in presenza della polvere del granito e delle lave, perchè si sarebbe sviluppato cloro, quindi occorreva la presenza dell'acqua e questa veniva ceduta dal magma acqueo cristallino o dall'anidride silicica libera che come è noto trattiene sempre una piccola quantità di acqua, per l'elevata temperatura a cui esponevo la miscela. A questo proposito debbo ricordare che Bousingault (2) dopo le osservazioni di Gay-Lussac e Bunsen, ammise, come ora è ammesso da tutti i geologi e vulcanologi, che l'acqua della superficie della terra (mare, laghi, ghiacciai ec. ec.) come dà origine ai fiumi ec. ec. così interviene pure nei fenomeni vulcanici. Infatti Boussingault fondandosi sulle scoperte di Gay-Lussac e Thenard, spiega l'origine dell'HCl ammettendo, che ad una temperatura elevata i cloruri alcalini, trovandosi in presenza di vapor d'acqua delle rocce silicee acide, vengono decomposti eliminandosi il Cl in forma di HCl, il quale se la temperatura è sufficientemente elevata da non condensarsi, dà origine a sorgenti acide come nel Puracè e nel Ruiz.

(1) Fleck (Iahresb., 1881) trovò nelle acque del Mar Morto una quantità di $MgCl_2$ corrispondente a gr. 128, 105 per litro. S. Cloez (Iourn. Pharm. Chim., t. 28 p. 302) dimostrò che il $MgCO_3$ disciolto nell'acqua ricca di CO_2, può reagire alla temperatura ordinaria sul NaCl e formare il $NaHCO_3$ e del $MgCl_2$.

(2) Comptes rendus de l'Accademie des Sciences—Paris—t. 78, p. 453, 526, 593.

(3) Ann. de Chim. et de Physiq. (6). Paris. Fevrier 1887. p. 145.

In questi giorni mentre preparavo la presente relazione ho trovato un importante lavoro di Alessandro Gorgeu (3). *Nouveaux modes de préparation du chlor. de l'iode et de l'acide chlorhydrique*, che dà per nuovo il metodo della preparazione dell'HCl, del Cl e del I, esponendo all'azione del calore il cloruro di sodio e un ioduro mescolati con argilla.

Provai a mescolare la polvere del granito e delle lave separatamente con carbonati alcalini, con carbonati alcalino terrosi e cloruro di sodio ed esponendo le miscele al calore rosso bianco non ottenni sviluppo di HCl.

Dai risultati delle mie esperienze sono indotto ad ammettere col Boussingault che l'HCl sviluppantesi incessantemente dai vulcani attivi derivi dalla decomposizione dei cloruri alcalini, che portano nelle bolge vulcaniche le acque del mare (1) e quelle d'infiltrazione, per mezzo del magma acqueo cristallino.

Come si sviluppa il iodio? Tra i prodotti gassosi delle emanazioni di una *sorgente-vulcano* (2), (così il Prof. Stoppani definisce i vulcani) e propriamente dal cratere dell'isola *Vulcano* (3) del gruppo delle Eolie, vi è pure del iodio.

Io per spiegare il fenomeno, essendo noto che le rocce delle Lipari o Eolie sono molto silicee, mescolai polvere di granito o di alcune trachiti dei Campi Flegrei e dei dintorni di Roma, con NaCl fuso e piccola quantità di KI, ed esposta la miscela al calor rosso ciliegia, si svilupparono vapori violetti di iodio. Sperimentai pure con la polvere delle suindicate rocce e solo KI ed ebbi pure sviluppo di iodio (4).

Come si forma l'anidride solforosa? Questo gas si produce e si sviluppa in considerevole quantità durante il parossismo endogenico da quasi tutti i vulcani, ad eccezione di quelli dell'equatore, secondo Boussingault. L'anidride solforosa si sviluppa inoltre incessantemente dalle solfatare, che sono crateri in via di estinzione come la solfatara presso Pozzuoli.

Io ho ottenuto un considerevole sviluppo di SO_2 esponendo al calor rosso bianco una miscela di polvere di rocce vulcaniche ita-

(1) Sulla composizione delle acque del mare. A Wurtz. Dictionnaire de Chimie. t. 1, deuxieme partie p. 1210.

(2) Stoppani—Che cosa è un Vulcano? Firenze 1886, p. 52.

(3) C. Saint-Claire Deville—Comptes rendus t. XLIII, p. 681.

(4) Il ioduro di potassio si dissocia in parte alla temperatura della sua fusione.

liane e di granito con solfati di magnesio, (1) di calcio e di sodio disidratati e fusi. (2)

Sperimentai pure con anidride silicica ricavata dalle lave dell'Etna ecc, mescolata con solfati di magnesio, di calcio e di sodio anidri, ed ottenni, al calor rosso ciliegia, sviluppo di SO_2 mescolata con SO_3 e O (3). Questo fenomeno possiamo spiegarlo colle seguenti equazioni chimiche:

$$SiO_2 + MgSO_4 = MgSiO_2 \text{ (enstatite) } + SO_3;$$

$$SiO_2 + CaSO_4 = CaSiO_3 \text{ (Wollastonite (4)) } + SO_3;$$

$$SiO_2 + MgSO_4 + CaSO_4 = MgCaSiO_4 \text{ (monticellite (4)) } + 2SO_3;$$

ma l'SO_3 si dissocia in $SO_2 + O$, come del resto è stato sperimentalmente provato.

Da questi risultati ne deduco che l'SO_2 emessa dai vulcani in attività o dai vulcani che si trovano nella fase solfatarica è dovuta alla decomposizione dei solfati che portano nella fucina vulcanica le acque del mare ad altre che vi giungono per infiltrazione.

Su questo argomento ricordo che Bunsen (5) dimostrò sperimentalmente che facendo passare dei vapori di solfo sopra rocce basaltiche o pirosseniche riscaldate alla temperatura del calore rosso, il solfo si combinava con l'ossido ferrico producendo del solfuro ferroso che rimaneva nelle rocce. mentre l'O del Fe_2O_3 bruciava una porzione di S producendo dell'SO_2.

Boussingault attribuisce l'origine dell'H_2SO_4 dei vulcani all'ossidazione dell'H_2S, alla combustione del S ed alla decomposizione dei solfati alcalini e alcalino terrosi delle rocce i quali, se la temperatura è molto elevata (1300°), vetrificandosi si decompongono dando SO_2 ed O e se la temperatura è relativamente bassa (700-900°)

(1) Il Solfato di magnesio disidratato e fuso ha aspetto porcellanico.

(2) Dienlafait (Comp. rend., t. 84, 1303) dice che i gessi di tutti i terreni hanno per origine esclusiva l'evaporazione dell'acqua del mare.

(3) Questa reazione potrebbe essere utilizzata nell'industria della preparazione dell'acido solforico, cioè esponendo ad elevata temperatura una miscela di gesso naturale ed argilla. Con gesso ed argilla della Provincia di Reggio Emilia, ho ottenuto sviluppo di SO_2, SO_3 e di O.

(4) Questi due minerali sono stati rinvenuti pure nei proietti calcarei del Monte Somma e del Vesuvio.

(5) Ann. de Chim. et de Phys. (3) t., XXXVIII, p. 262-292.

vengono decomposti dell'HCl in presenza del vapor d'acqua dando H_2SO_4 libero. In ultimo volli provare con polvere delle rocce suindicate, mescolate con $MgSO_4$ anidro e piccola quantità di KI; ad una temperatura relativamente bassa ed ottenni sviluppo di SO_2,SO_3 e di vapori di I.

Laboratorio Chimico del R. Istituto tecnico di Reggio Emilia. Febbraro 1887.

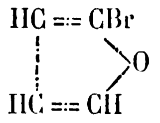
Sul β-monobromofurfurano;

di F. CANZONERI e V. OLIVERI

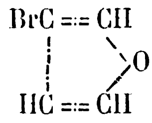
In una precedente comunicazione ». Sopra un nuovo bibromofurfurano ecc. » (1) abbiamo suggerito un metodo facile e generale per preparare i composti alogenati del furfurano, il quale consiste nella distillazione con calce dei corrispondenti derivati alogenati dell'acido piromucico. Abbiamo ora esteso tale metodo alla preparazione dei furfurani monobromurati finora sconosciuti.

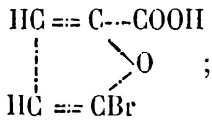
I monobromofurfurani possibili sono due, e si possono rappresentare colle seguenti formole di struttura:

I.



II.



Il primo (I) si può ottenere dall'acido δ-monobromopiromucico fus. a 183-184°, ottenuto da Schiff e Tassinari (2) e da noi in seguito studiato, a cui, secondo l'esperienze di Hill e Sanger (3), spetta la seguente costituzione :  ; l'altro (II),

(1) Gaz. Ch. XV, 113.
(2) Gaz. Ch. XIV, 733.
(3) Ber. XVI, 1130; XVII 1759; Ann. **232**, 100.

che chiameremo fin da ora β-monobromofurfurano, si ottiene invece per distillazione dell'acido β-monobromopiromucico fus.^{e} a 128-129°, ottenuto da Hill e Sanger, indifferentemente, per riduzione dell'acido βγ o del βδ-bibromopiromucico (1).

Abbiamo per ora scelto la preparazione di quest'ultimo bromofurfurano nella speranza di potere, con uno dei soliti metodi, sostituire il bromo con un carbossile ed attuare così la sintesi di un acido isopiromucico, sulla cui esistenza regna molta incertezza.

Pubblichiamo intanto i risultati che si riferiscono alla prima parte del nostro lavoro.

Come punto di partenza, per la preparazione dell'acido β-monobromopiromucico, abbiamo scelto l'acido βδ-dibromopiromucico fus.^{e} a 167-168°, come quello che si può ottenere con più facilità e in maggior copia per l'azione diretta del bromo sull'acido piromucico.

Seguendo il motodo indicato da Hill e Sanger (2), abbiamo preparato gr. 50 di acido bibromurato, scevro di acido δ-monobromopiromucico (separato per mezzo dei sali di bario), che venne sottoposto alla riduzione seguendo sempre le indicazioni della cennata memoria.

Dobbiamo qui far notare che, adoperando una soluzione di ammoniaca della densità di 0,95 a 12°,5, colle richieste proporzioni di acqua, acido bibromurato e polvere di zinco, la riduzione comincia solo scaldando a bagno-maria e procede gradatamente.

Indichiamo pure come un ottimo metodo di purificazione dell'acido β-monobromurato, dalle piccole quantità dell'acido bibromurato che sempre vi rimangono, quello che noi abbiamo seguito, la trasformazione, cioè, del miscuglio dei due acidi in eteri etilici, i cui punti di ebollizione (235° del mono e 271-272° del bibromurato) sono così lontani da permetterne la separazione netta.

L' etere etilico dell'acido β- monobromopiromucico raccolto a 234-236° rappresentava la massima parte del prodotto e saponificato fornì l'acido fusibile perfettamente a 128-129°.

Gr. 20, circa, di quest'ultimo, intimamente mischiati a circa 4 volte il proprio peso di OCa, furono distillati in una storta infusibile, immersa nel solito bagno di piombo e stagno. Distillò un olio che agitato con soluzione di carbonato sodico, lavato, disseccato e sottoposto alla distillazione passò tutto alla temperatura di 103° (non corretta).

(1) Ber. XVII, 1762.
(2) Ann. **232**, 73.

Sottoposto all'analisi diede i seguenti risultati:
I. Gr. 0,2976 di sostanza fornirono gr. 0,3803 di BrAg.
II. Gr. 0,2140 di sostanza fornirono gr. 0,2720 di BrAg.
Cioè per 100

	I	II
Br	54,31	54,07

La teoria per C_4H_3BrO, richiede: Br—54,42 %.

Il β-monobromofurfurano è un liquido trasparente, senza colore, di un odore etereo gratissimo, più pesante dell'acqua ed in essa insolubile.

Palermo. Istituto chimico, marzo 1887.

Metodo per la ricerca di alcuni derivati del catrame nei vini ecc. ecc.

del prof. P. N. ARATA (1)

Sono dai chimici conosciute le difficoltà che presentano nella pratica i differenti processi proposti e adottati per la ricerca delle materie coloranti estranee, che si aggiungono al vino allo scopo di accrescerne il colore, di colorare il vino bianco con altre tinte e talora per tingere un liquido che di vino non ha che il solo nome.

Tutti conoscono i metodi adoperati nella ricerca dei colori di origine vegetale e le incertezze della maggior parte di tali reazioni.

Abbenchè si abbiano metodi sicuri che si possono impiegare con profitto per riconoscere alcune materie coloranti, il chimico deve limitarsi a conchiudere affermativamente sol quando la più grande certezza si ottiene dalle reazioni reputate caratteristiche.

Nel Gabinetto Chimico Municipale di Buenos-Aires, da me diretto, abbiamo avuto occasione di saggiare i metodi proposti e senza esagerare li abbiamo tutti sperimentati.

Da questa esperienza che chiamerò collettiva, perchè vi hanno contribuito tutti i miei assistenti e si è estesa sopra più di tre

(1) Anales de la Sociedad Cientifica Argentina t. XIX, p. 140.

mila vini e sopra un numero considerevole di liquori e prodotti colorati di confetteria, siamo arrivati a trovare un metodo che può dirsi nuovo, abbenchè non sia che il risultato della combinazione di varii processi conosciuti. Noi andiamo a descriverlo e possiamo assicurare che può essere dai chimici adoperato con sicurezza, in casi determinati.

Abbiamo avuto l' occasione di conoscere la sua esattezza e sensibilità a proposito di una ricerca peritale sopra un vino ritenuto *esente di colore del catrame* da alcuni chimici di Europa, mentre col nostro metodo vi abbiamo isolato e caratterizzato pienamente la materia colorante.

La diversità delle opinioni venne conciliata, dopoichè si fecero i saggi comparativi in Buenos-Aires, in presenza di un delegato dei chimici menzionati, che si recò espressamente in questa Capitale. In queste esperienze si compararono i metodi di Ch. Girard, quelli dei chimici tedeschi secondo la decisione del *Gesundheistamte* ed il nostro del Gabinetto chimico municipale di Buenos-Aires. Pei due primi non si ottennero reazioni che permisero nemmeno lontanamente di ammettere la presenza del colore, mentre col nostro metodo si riuscì con facilità e si potè anche caratterizzarlo.

Abbenchè questo metodo può essere generale e applicarsi alla maggior parte dei colori derivanti dal catrame, come abbiamo potuto confermare con numerose analisi, solo lo raccomandiamo come speciale pei diazoderivati che oggidì servono a rimpiazzare gli antichi colori, nella falsificazione delle materie alimentari colorate.

Questo metodo non solo è applicabile ai vini, ma pure ai liquori, confetti colorati e preparati analoghi.

Per procedere all'esame del vino, debbono eseguirsi le operazioni nel modo seguente:

Si prendono 50 a 100 c.c. di vino sospetto e si fanno bollire in una capsola di porcellana od in un bicchiere di vetro con 5 a 10 cc. di soluzione al 10 % di bisolfato potassico, aggiungendovi 3 o 4 fili di lana bianca da ricamo, preventivamente trattata con liscivia alcalina e ben lavata con acqua di pozzo e quindi con acqua distillata.

Invece di bisolfato potassico potrebbero usarsi gli acidi solforico, cloridrico, acetico e tartarico; però dalle nostre esperienze risulta che i migliori risultati per fissare il colore sulla lana ce li ha fornito il bisolfato potassico.

L'ebollizione della lana nel vino si deve prolungare un 10 mi-

nuti, poi si toglie via la lana e si sottomette all'azione di un filetto d'acqua, ch'elimina l'eccesso del vino e se questo era puro la lana rimane appena tinta in roseo. La colorazione che i vini naturali producono nella lana è variabile e dipende dall' uva impiegata nel preparare il vino; alcuni, come abbiano detto, la tingono in roseo, altri vi producono una tinta più intensa; però tutte queste lane, tinte variamente dal vino naturale , divengono verdi tutte volte che vengono trattate con ammoniaca acquosa.

Dopo il trattamento ammoniacale, la lana, sottomessa a nuovi lavaggi, non riacquista più il colore roseo primitivo; ma le resta appena un colore indefinito bianco verdastro-sudicio. Ciò tutte volte che si ha fra le mani un vino puro.

Se il vino contiene una quantità, per piccola che sia, di un colore diazoico od anche di altri colori derivanti dal catrame, si osserva dopo il trattamento della lana , che il colore roseo è più intenso di quello che fornisce il vino naturale e persiste anche dopo il trattamento con l' ammoniaca o cambia in meno intenso o financo diviene giallognolo , per ricomparire il colore primitivo quando si sottometta di nuovo ad un getto continuo di acqua che elimina l'ammoniaca.

In alcuni casi, quando il colore del catrame esiste nel vino in piccola quantità, col trattamento ammoniacale, si osserva la colorazione verdastra , però questa sparisce dopo lavaggio con acqua , restando in seguito la lana tinta in roseo più o meno intenso.

La fissazione nella lana del color rosso o sue gradazioni ed il trattamento ammoniacale non basterebbero per se soli ad assicurarci della presenza di un colore di catrame nel vino. È saputo che l'oricello, il campeggio ecc. colorano la lana, ed anco il comportamento di essi coll'ammoniaca è caratteristico, solo serve questa reazione come indizio per ricavarlo meglio cogli altri metodi conosciuti.

Per venire a conoscenza della natura del corpo ch'è stato fissato nella lana, adoperiamo il reattivo più raccomandato, ch'è l'acido solforico concentrato.

Però pria d'impiegarlo è conveniente bollire la lana tinta con acido tartarico in soluzione diluita, che scioglie gli acidi enantici costituenti la materia colorante propria del vino. Ottenuta questa eliminazione , si ritorna a lavare la lana con acqua e si asciuga comprimendola fra carta di filtro.

Allora si pone la lana in un tubo di assaggio e si versa a goccia l'acido solforico. Questo reattivo produce colorazioni differenti coi diversi derivati diazoici, che sono caratteristici nei casi in cui il colore vi esiste in sufficienza.

Però in alcuni casi la tinta che si ottiene è di un verdastro-sudicio e non si osserva niente di ben definito che soddisfi lo sperimentatore. È mestieri allora procedere alla separazione del colore della lana. A quest'oggetto si versa sopra la stessa un po' più di acido solforico in maniera che il reattivo imbeva bene la fibra della lana. Con una bacchetta di vetro si comprime la lana e si prolunga il contatto dell'acido per 5 a 10 minuti. Si versa in seguito acqua distillata sino a formare un volume di 10 cc. Si toglie la lana dal liquido e si versa sopra la soluzione solforica della materia colorante un'eccesso d'ammoniaca.

Dopo raffreddamento del liquido si aggiungono 5 a 10 cc. di alcool amilico puro e si agita. Col riposo si separa lo strato di alcool amilico che tiene disciolto tutta la sostanza colorante. Alle volte per facilitare la separazione fa d'uopo aggiungere alcune goccie di alcool etilico.

Con una pipetta si toglie l' alcool amilico colorato, si filtra, raccogliendo il filtrato sopra una capsula di porcellana. Si evapora l'alcool amilico fino a secco. Resta ordinariamente un residuo colorato in rosa, il quale deve essere trattato con alcune gocce di acido solforico.

Questo vi produce una colorazione che varia secondo la natura della sostanza colorante.

Il *Ponceau* R—2R—3R—Sγ 2S. dà un color rosso giallognolo, con venature carminee.

Il *Ponceau* Gγ la *Tropeolina* O dà un colore giallo o giallognolo aranciato.

Il *Rosso di Briebrich* dà colorazione verde.

Il *Bordeaux γ la Croceina* dà colorazione azzura.

La *Tropeolina* 3Oγ il *Rosso solido* dà colorazione violetta.

Quando non si è svaporato totalmente l'alcool amilico, sogliono prodursi reazioni che disturbano l'osservazione.

In alcuni casi speciali può rimediarsi a questo inconveniente, sostituendo all'evaporazione dell' alcool amilico il seguente trattamento:

L'alcool amilico colorato, dopo filtrazione, si agita con acqua distillata. Questa s'appropria il colore e lascia l'alcool amilico completamente incoloro. Si separa indi la soluzione acquosa colorata e si evapora in capsola di porcellana a dolce calore fino a secchezza.

Con il residuo colorato della capsula si possono fare le reazioni per caratterizzare il colore come sopra.

Le lane colorate col metodo descritto possono anco servire per

altri assaggi e studiare sopra esse l' azione che esercitano gli alcali, gli acidi e i differenti reattivi sopra il colore che contengono.

Quando si tratta di diazoderivati possono osservarsi molto bene le decolorazioni che vi determinano la polvere di zinco in soluzione alcalina o il cloruro di stagno in soluzione cloridrica.

Le stesse lane colorate con altri derivati del catrame , appartenenti a gruppi differenti da quelli di cui ci siamo occupati, possono egualmente servire per caratterizzare le materie coloranti, valendoci delle reazioni caratteristiche di esse, sufficientemente descritte nei libri che si occupano di questa materia.

Dobbiamo, per ultimo, aggiungere che il metodo descritto lo usiamo, senza interruzione sin dal maggio 1884.

Sulla rifrazione molecolare delle sostanze organiche dotate di forte potere dispersivo;

Nota I. di R. NASINI

Nel volume 225 degli Annali di Liebig (1) comparve nell'agosto dell'anno decorso una lunga Memoria del prof. J. W. Brühl portante il titolo di questa mia, ed altra dello stesso autore intitolata· *Prova esperimentale delle antiche e delle nuove formule di dispersione* fu pubblicata più recentemente , nello stesso periodico (2); un largo sunto di questi lavori, fatto dall'autore medesimo, si trova negli ultimi fascicoli dei rendiconti della Società chimica tedesca (3). Nella prima di queste memorie l'autore si propone specialmente lo scopo di dimostrare che molte delle conseguenze a cui io era giunto, a proposito della rifrazione molecolare delle sostanze organiche, non erano legittimamente dedotte; nell'altra poi si occupa di argomento del quale mi era occupato io stesso; di sottoporre cioè a una prova esperimentale le diverse formule che si adoprano per esprimere le relazioni che passano fra gli indici di rifrazione e le densità delle sostanze e fra gli indici stessi

(1) Liebig's Annalen. T. CCXXXV, pag. 1.
(2) Liebig's Annalen. T. CCXXXVI, pag. 233.
(3) Berl. Ber. T. XIX, pag. 2746 e 2821.

e le lunghezze d'onda dei raggi rispetto ai quali essi sono determinati. Il grande sviluppo che il prof. Brühl ha dato alle sue vedute e alle sue critiche, il nome chiaro dell'autore, l'importanza del soggetto mi obbligano a scrivere di nuovo su tale argomento sebbene confessi che alle obiezioni che fa ora il prof. Brühl alle mie conclusioni io credo di aver già risposto coi miei precedenti lavori, sia con quello, che specialmente è attaccato dal prof. Brühl eseguito insieme col dott. Bernheimer (1), sia con l'altro che pubblicai per ribattere alcune deduzioni del dott. Kanonnikoff (2). E prima di entrare in argomento mi sia permesso di accennare a una tal quale questione di priorità a cui sembra alludere il prof. Brühl. Sembrerebbe quasi che egli mi accusasse di avere invaso senza diritto il suo campo. Ora a questo proposito io debbo dire che cominciai a studiare esperimentalmente la rifrazione dei composti organici, quando già il Kanonnikoff e altri scolari del prof. Alessandro Saytzeff di Kasan avevano fatto lavori che addirittura non erano che la continuazione e l'esplicazione di quelli del Brühl, il quale tali lavori dichiarò interessanti (3). Nè d'altra parte credeva questo un campo chiuso, giacchè prima del Brühl ci aveva lavorato il Gladstone, il quale e contemporaneamente e dopo seguitò a lavorarci. Io poi mi decisi a pubblicare le mie esperienze soltanto quando vidi che esse erano in perfetta contraddizione con quello che dal Brühl era stato previsto, e soltanto quando ebbi il convincimento che le deduzioni di questo scienziato erano troppo ardite e non bene fondate sui fatti. Che cosa dovrei dire io del sig. Brühl a proposito della sua Memoria: *Prova esperimentale delle antiche e delle nuove formule di dispersione* in cui, giungendo agli stessi miei risultati, dopo uno studio alquanto più esteso, ne convengono, non crede opportuno nemmeno di citarmi? (4).

A schiarimento di quello che segue riassumerò brevemente la questione. Il Brühl aveva trovato che i composti oleffinici con un solo doppio legame hanno una rifrazione molecolare che eccede di 2 (costante A di Cauchy) o di 2,4 (riga α dello spettro dell'idrogeno) quella che si calcola prendendo la somma delle rifrazioni atomiche degli elementi costituenti, le quali erano state determi-

(1) Atti della R. Accademia dei Lincei. T. XVIII, 1884.

(2) Transunti della R. Accademia dei Lincei. V. VIII, 2 marzo 1884.

(3) Berl. Ber. XIV, pag. 2743. 1881.

(4) Confrontare la mia Memoria: *Sulle costanti di rifrazione* con quella citata del Brühl. Della mia Memoria si trova un largo sunto nei Beiblätter di Wiedemann, IX. 1885, pag. 322.

nate dal Landolt dietro lo studio dei composti della serie grassa: per i composti oleffinici con due legami doppi le differenze erano di 4 e di 4,5; di tali sostanze però non furono esaminate che due. Quanto poi ai derivati aromatici a catena laterale satura, ossia a quelli contenenti, secondo l'ipotesi di Kekulè, tre doppi legami, l'eccedenza della rifrazione molecolare data dall'esperienza su quella calcolata era in media di 6 (2 × 3) e di 7,2 (2,4 × 3). Dedusse di qui il Brühl che causa unica di questi incrementi nella rifrazione sono i doppi legami, ognuno dei quali fa aumentare di 2 o di 2,4 la rifrazione molecolare e dedusse inoltre che pei derivati del benzolo, corrispondendo l'aumento a tre volte il valore del doppio legame, la formula del Kekulè è vera e nel tempo stesso il riunirsi degli atomi di carbonio in catena chiusa e qualsiasi altra differenza di struttura non alterano il potere rifrangente specifico. Previde inoltre il Brühl (1) che pei derivati della naftalina si sarebbero trovate delle eccedenze di 10 e di 12, per quelli dell'antracene di 12 e di 14,4, malgrado che il Gladstone esperimentalmente avesse già travato numeri ben più elevati. Nella Memoria da me pubblicata col dott. Bernheimer, io cercai di mostrare che le deduzioni del Brühl non erano giuste: prima di tutto osservammo che dei composti con due legami oleffinici ne erano stati studiati troppo pochi, due soli: quanto poi ai derivati del benzolo facemmo notare che le differenze fra le rifrazioni molecolari trovate e quelle calcolate erano tutt'altro che costanti: oscillavano per la riga H_α tra 6,2 e 8,2 e per la costante A di Cauchy tra 5,3 e 6,7; come si vede le differenze tra i valori estremi raggiungono quasi l'aumento che si pretende dovuto ad un doppio legame. Di questo fatto si era accorto il Brühl e l'aveva attribuito alla dispersione energica di quei composti, e aveva anche predetto che prendendo una formula più esatta per il calcolo di A, p. es. quella di Cauchy con tre termini, il disaccordo sarebbe sparito.

Il dott. Bernheimer ed io mostrammo esser ciò tutt'altro che vero, anzi crescere le divergenze se, invece della formula di Cauchy con due costanti, si prendeva per il calcolo di A quella con tre, oppure altra formula più esatta, come quella di Lommel. Di più noi dicemmo, che dedurre insieme e che la formula di Kekulè è vera e che l'unirsi degli atomi di carbonio in catena chiusa non fa innalzare di per sè la rifrazione, ci pareva non troppo corretta forma di ragionamento, tanto più quando la base esperimentale

(1) Liebig's Annalen. T. CC, p. 163.

era tutt'altro che sicura, siccome sopra ho fatto rilevare. — Il punto fondamentale delle nostre ricerche fu poi quello di stabilire che le regole del Brühl, per i derivati della naftalina e per quelli del benzolo aventi una catena laterale non satura, non si verificano affatto, e mostrammo altresì che se non si verificano per la riga H_α nè per la costante A di Cauchy, dedotta da una formula di interpolazione con due termini, molto meno poi si verificano se a base dei calcoli si adotta una costante ricavata da una formula con tre termini, oppure il corrispondente valore, limite di n per λ_∞, ricavato dalla formula di Lommel, la quale ha base scientifica ed è conseguenza di una teoria sulla luce dell'Helmholtz. Le leggi del Brühl erano state dedotte facendo uso, per il calcolo della rifrazione specifica, dell'espressione $\frac{n-1}{d}$, e noi ci occupammo specialmente di dimostrare il disaccordo per questa formula; però non tralasciammo di esaminare che cosa accadeva quando invece si adoperava l'espressione $\frac{n^2-1}{(n^2+2)d}$ e vedemmo che in molti casi si aveva una differenza minore tra l'esperienza e il calcolo, ma in molti altri poi anche per questa si avevano delle forti anomalie, e quindi non credemmo che si dovesse dal lato chimico dare una grande preferenza a questa formula che, se dava risultati un po' migliori per alcuni composti di più, per altre serie intere sarebbe poi stata insufficiente a rappresentare ogni relazione tra la costituzione chimica delle sostanze e il loro potere rifrangente. Altre cose facemmo poi rilevare in quella Memoria, e di queste: accenneremo la più importante, almeno in relazione colla questione attuale; cioè che ogni volta che a un idrocarburo della serie del benzolo o della naftalina si aggiunge una catena laterale satura, la dispersione dei composti diminuisce quanto più queste catene contengono di atomi di carbonio, ma nel tempo stesso le divergenze tra la rifrazione molecolare trovata e quella calcolata aumentano. Mentre tale pubblicazione nostra era in corso di stampa, e già una Nota preliminare sull'argomento era stata da noi pubblicata comun lavoro del Kanonnikoff, nel quale egli, studiando i derivati della naftalina in soluzione giungeva a conseguenze perfettamente opposte alle nostre, cioè che le regole del Brühl erano completamente soddisfatte. Trovava è vero il Kanonnikoff delle differenze molto più grande di quelle a cui l'esatto verificarsi delle regole del Brühl avrebbe condotto, ma di questo egli non si preoccupò; ammise che il valore del doppio legame invece che di 2 e 2,4 potesse essere

in alcuni casi anche di 3 e 3,5 e dette come sicuro che prendendo per i calcoli la costante A di Cauchy dedotta da una formula con tre termini, l'accordo sarebbe stato completo. A questo io risposi con una breve Nota. (1) contrapponendo presso a poco le argomentazioni che sviluppai quindi nel modo anzidetto nella Memoria più volte citata, e feci già notare che, ridotta la cosa a questi termini, per lo meno non si poteva più discorrere di applicare la rifrazione allo studio della costituzione chimica dei composti organici. Altri lavori comparvero poi su questo soggetto; citerò specialmente quelli del Gladstone e del Kanonnikoff, che però non hanno interesse diretto colla nostra questione. Io pubblicai poi una Nota (2) in cui mi proposi di sottoporre a una prova esperimentale una ipotesi già enunciata dal Gladstone (3), cioè che il carbonio ha la massima rifrazione atomica quando esso per le sue quattro valenze è impegnato con altri atomi di carbonio aventi già una rifrazione più elevata della normale, ossia con atomi di carbonio già doppiamente legati; tale questione mi parve interessante a risolversi, giacchè in quei certi composti, per cui il dott. Bernheimer ed io avevamo riscontrato una rifrazione anormale, si avevano appunto uno o più di tali atomi. Il Brühl mi accusa nella sua Memoria (4) di aver voluto render conto del comportamento ottico dei derivati della naftalina e degli altri in un modo strano e stiracchiato. Io debbo ritenere che l'egregio scienziato non abbia ben compreso la mia Nota, giacchè altrimenti non potrebbe farmi tali accuse. Io non volli dimostrare niente; volli soltanto vedere se l'ipotesi di Gladstone reggeva e dissi così: il Gladstone ammette che quei tali atomi facciano aumentare la rifrazione; ebbene studiamo dei com-

(1) R. Accademia dei Lincei. Transunti, Vol. VIII. Seduta del 2 marzo 1884.

(2) R. Accademia dei Lincei. Rendiconti, Vol. I Seduta del 18 gennaio 1885.

(3) Proc. Royal Soc. XXXI, pag. 327.

(4) Il prof. Brühl mette poi in nota: « del resto rispetto alle deduzioni del Nasini il Gladstone stesso dice: è evidente che il Nasini non ha ben compreso le mie vedute sul valore più elevato del carbonio ». Debbo supporre che il prof. Brühl non abbia letto o non abbia guardato le date delle Memorie che cita. Quelle parole del Gladstone si riferiscono a una Nota preliminare, pubblicata dal Bernheimer e da me nel giugno 1883, in cui avevamo esposto la sua teoria senza aver letto la sua Memoria originale, ma soltanto dai sunti comparsi in alcuni periodi tedeschi e ciò è tanto evidente che quelle parole del Gladstone si trovano in una Nota pubblicata nel luglio 1884 (Journ. of Chem. Soc.), mentre il mio lavoro fu pubblicato nel gennaio 1885.

posti isomeri, in uno dei quali sia uno di questi atomi di carbonio e nell'altro no; in altri termini composti aromatici isomeri, in uno dei quali la catena laterale non satura sia unita al nucleo per l'atomo di carbonio non saturo, nell'altro invece l'unione si effettui o per mezzo dell'ossigeno o per mezzo di un atomo di carbonio saturo. Per quanto ci rifletta non mi par questo un modo strano di ragionare; mi pare in verità il più semplice e il più giusto, nè saprei trovarne un altro. Io trovai che realmente la dispersione e la rifrazione erano maggiori in quei composti in cui entrava l'atomo del Gladstone e ne dedussi, chè non volli andare al di là delle esperienze, sembrare realmente che quando al nucleo aromatico si univa una catena laterale non satura e per un atomo di carbonio non saturo, la rifrazione e la dispersione del composto erano maggiori della somma delle rifrazioni e dispersioni dei componenti, mentre invece quando l'unione avveniva o per un atomo di carbonio saturo o per un atomo di ossigeno, la rifrazione e la dispersione del composto erano la somma di quelle dei componenti. — Dopo questo mio lavoro non comparve su questo argomento altra Memoria sino a questa del prof. Brühl, e le mie conclusioni furono dai più accettate.

Il Brühl riconosce sostanzialmente che per la formula $\frac{n-1}{d}$ le sue regole non si verificano, quindi su questo egli è perfettamente d'accordo con me; però dice che si verificano assai meglio con la formula $\frac{n^2-2}{(n^2+2)d}$ e sentenzia anche che con questa si verificherebbero completamente, se ci si potesse liberare dalla influenza della dispersione, e ne deduce subito che la espressione n è da riggettarsi e che l'unica vera è l'espressione n^2. Questa in fondo è l'argomentazione del prof. Brühl. In primo luogo io debbo notare che dare la preferenza alla formula n^2 sopra la n soltanto perchè dà risultati che si accordano meglio con le regole del Brühl, è nè più nè meno che un circolo vizioso; tali formule debbono essere stabilite in base a esperienze fisiche, deve cioè vedersi, trattandosi di relazioni tra la densità e gli indici di rifrazione, se si mantengono i valori costanti con la temperatura, col combiamento di stato e via discorrendo: ora lasciando da parte che la formula n^2 è dedotta teoricamente, il che è un argomento in suo favore quantunque di teorie ottiche sin qui ne siano state fatte molte e disfatte anche più, dal lato fisico esperimentale non so davvero a quale delle due formula debba darsi la preferenza; in-

fatti se in alcuni casi la formula n^2 dà risultati assai migliori della formula n, in altri invece è questa che assai meglio corrisponde, come ad esempio pel fosforo solido e liquido studiato dal Damien (1), e per alcune mescolanze di liquidi studiate dal prof. Landolt (2). Ma su questo non voglio insistere molto e son pronto anche ad ammettere che alla formula n^2, come a quella che è stata dedotta da teorie più o meno probabili, si debba dare la preferenza.

Veniamo invece alla questione fondamentale, al caval di battaglia del prof. Brühl, all'influenza della dispersione. Se noi riuscissimo a liberarci dalla dispersione, da questa influenza perturbatrice, afferma il sig. Brühl, le mie leggi si verificherebbero completamente. Voglio per un momento concedere al sig. Brühl che realmente la dispersione sia un'influenza perturbatrice che ci impedisce di veder chiaro, e che in realtà quanto maggiore è la dispersione tanto meno le sue leggi si verificano; or bene dal momento che da questa dispersione, secondo quel che afferma egli stesso nel suo ultimo lavoro, è impossibile liberarci, è anche evidente che è impossibile di vederci chiaro e quindi, seguendo i precetti del metodo sperimentale, egli non dovrebbe affermare cosa che è impossibile a verificarsi con le esperienze; più prudente sarebbe e più logico di esprimere una tale idea come un desiderio, come una convinzione intima, e non di volerle attribuire l'importanza di un assioma. Ma perchè questa dispersione la si deve considerare come una influenza perturbatrice, che non ha nessuna relazione colla costituzione chimica delle sostanze? E prima di tutto che cosa deve prendersi come misura della dispersione? Il sig. Brühl sembra che prenda ordinariamente la costante B della formula di Cauchy, che in fondo rappresenta la differenza degli indici di rifrazione di due raggi estrema divisa per un fattore costante. Io invece ho sempre preso come misura la differenza $\mu_{\lambda_2} - \mu_{\lambda_1}$ divisa per la densità alla stessa temperatura. Che la costante B non debba prendersi come misura della dispersione è cosa assai chiara; tale valore varia colla temperatura e varia assai, quindi non può servire in nessun modo di misura; tanto più che la rifrazione molecolare mantenendosi costante e tali valori di B, misura della dispersione pel Brühl, cambiando assai ne verrebbe subito per conseguenza che la dispersione non ha che una influenza piccolissima sulla rifrazione specifica

(1) Ann. de l'École norm. (2) X, 233 (1881).

(2) Sitzungsberichte der k. Akademie der Wissenschaften zu Berlin. Gennaio 1882.

molecolare e la questione sarebbe immediatamente risoluta. Io voglio ammettere invece che si prenda per misura della dispersione l'espressione $\frac{\mu_{\lambda_1} - \mu_{\lambda_2}}{d}$ e domando perchè tale dispersione si deve ritenere una proprietà così strana, così bizzara dei composti chimici. Quali sono le ragioni per cui si adottarono le espressioni $\frac{n-1}{d}$ e $\frac{n^2-1}{(n^2+2)d}$ nello studio della rifrazione dei composti organici ed inorganici? La ragione è che, tali espressioni mantenendosi costanti malgrado le differenze di temperatura e anche malgrado il cambiamento di stato fisico, si è detto con ragione non dipendere altro che dalla natura intima del composto, dalla sua costituzione chimica; ora tutto ciò che si è detto per il potere rifrangente specifico vale anche per la dispersione, la quale si mantiene pure costante variando la temperatura, come dai lavori sin qui fatti e specialmente dai miei, nei quali si è sperimentato a temperature diversissime, si può con facilità rilevare.

Sulla rifrazione molecolare delle sostanze organiche dotate di forte potere dispersivo;

nota II. di R. NASINI.

Dalle considerazioni esposte nella nota precedente appare con tutta chiarezza che non vi è nessun motivo per ritenere la dispersione quale una influenza perturbatrice che non ha nessuna relazione colla costituzione chimica delle sostanze, e invece il potere rifrangente specifico considerarlo come un valore dipendente dalla natura chimica e soltanto dalla natura chimica dei composti.

Il prof. Brühl cerca di dimostrare essere la dispersione una influenza perturbatrice dipendente da cause finora ignote, facendo rilevare che composti analoghi, secondo lui, hanno dispersione diversa e composti diversissimi la hanno invece uguale. Gli esempi però mi sembrano scelti assai male. Dal fatto che l'alcool cinnamico e l'aldeide cinnamica hanno dispersione assai differente, il cimolo e la esaidronaftalina dispersione quasi uguale, e differente poi il paracreselato d'allile e l'anetolo, il Brühl deduce la conse-

guenza che sopra abbiamo rammentato, giacchè, secondo le sue vedute, i primi due composti dovrebbero avere lo stesso potere dispersivo, piccole essendo le differenze chimiche, per gli altri due, essendo forti le differenze di costituzione, la dispersione dovrebbe essere molto differente e finalmente gli ultimi due, per la solita ragione, dovrebbero disperdere ugualmente. A queste proposito io faccio notare come le differenze nella dispersione essendo piccole, in modo assoluto, per i numerosi composti organici (oscillano tra 0,3 e 1,8 prendendo come misura la costante B) di simili coincidenze se ne possono trovare quante se ne vuole. Inoltre che cosa autorizza il sig. Brühl ad ammettere che la differenza tra un alcool e un'aldeide non possa, in certe date serie, indurre forti differenze nella dispersione? Il suo modo di ragionare sarebbe giusto ove fosse stabilito questo principio, che è appunto quello che si deve dimostrare: quanto al cimolo e all'esaidronaftalina hanno, è vero, dispersione uguale ma ciò non fa nulla è un caso, come è un caso p. es. che il clorobutirrato d'etile, il tetracitrato d'etile e la paraldeide abbiano la stessa rifrazione specifica, per non citare che uno dei tanti esempi che si potrebbero citare; quanto al paracresolato d'allile e all'anetolo, io non arrivo a capire come essi abbiano una costituzione chimica simile; salvo ad avere la stessa formula bruta e a contenere tutti e due il nucleo benzolico e una catena laterale non satura, niente altro mi pare che abbiano a comune. Invece sembra a me, e sembra pure al Gladstone, che la dispersione sia una costante, dirò così, assai più sensibile che la rifrazione specifica, e come tale si risente più, e varia quindi più, per certe piccole differenze di composizione e di struttura chimica di cui non risente l'influenza la rifrazione specifica: che la dispersione debba mettersi da parte per ciò solo, io non credo; mi sembra che sarebbe lo stesso di chiamare poco giusta una bilancia perchè trabocca anche per la differenza di un milligrammo, e giusta un'altra perchè il suo equilibrio non è disturbato anche quando su l'uno dei piattelli si aggiungano 1 o 2 grammi. E di questa opinione è pure l'illustre Gladstone, il quale in un suo ultimo lavoro così esprime (1):

Il suit de là que la réfraction et la dispersion de la lumière dépendent toutes deux de la costitution atomique, chaque élément ayant son pouvoir de réfraction et de dispersion propre qu'il apport avec lui dans ses composés ». E stabilisce anzi, oltre che gli

(1) Archives des Sciences physiques et naturelles. Septembre 1886, t. XVI, p. 192.

equivalenti di rifrazione, anche quelli di dispersione, tanto è lontano dal credere il potere dispersivo una proprietà capricciosa dei composti!

Il prof. Brühl si diffonde molto a dimostrare che la formula n^2 dà migliori resultati e in questo campo io non voglio seguirlo per ora: quindi passa a provare che realmente è la dispersione che fa nascere quelle forti differenze tra i valori delle rifrazioni molecolari trovate e quelle calcolate secondo le sue regole. Perchè la dimostrazione fosse giusta bisognerebbe liberarci dalla dispersione, e questo egli tenta di fare in un modo davvero strano e contorto e, quel che è peggio, falso. Il Brühl mostra innanzi tutto che i composti che non seguono le sue leggi sono quelli che hanno dispersione più elevata e sino a qui non trovo nulla da dire in contrario, perchè in generale sono appunto tali composti che offrono le maggiori divergenze. Si può però benissimo ammettere che aumenti insieme e la dispersione e la rifrazione. Io mi sono domandato: supponiamo che fosse realmente una legge di natura che dovessero aumentare la rifrazione e la dispersione insieme, in qual modo di questo fatto avrebbe potuto persuadersi il prof. Brühl? in qual modo, se non in quello attuale, potrebbe tal fatto rendersi palese? — Quanto al modo di liberarsi dalla dispersione esso si può spiegare così: esamina il Brühl la naftalina e la dimetilnaftalina poi la esaidronaftalina e la esaidro-dimetinaftalina; trova che non si ha accordo per i primi due composti, si ha invece per gli altri due, aventi dispersione meno elevata, e ne deduce che il disaccordo per i primi due è dovuto alla dispersione. Ma in tal caso è evidente che il Brühl non si è liberato dalla dispersione che passando da una combinazione ad altra totalmente diversa, e quindi non so perchè non si possa ammettere che, sciogliendosi i doppi legami, sia diminuita la dispersione e insieme sia diminuita la rifrazione: e lo stesso è a ripetersi per i confronti che egli fa per lo stirolo, il fenato e il paracresolato d'allile e il fenibutilene: si ha per queste sostanze il fatto che quelle aventi dispersioni meno forti seguono (con più o meno esattezza) le leggi stabilite da lui, le altre invece se ne discostano di più. Mi rimprovera il Brühl di non essermi accorto della influenza della dispersione; ma ciò non è esatto: io aveva mostrato che dentro certi limiti aumenta la rifrazione e aumenta la dispersione, ma non mi credetti affatto autorizzato a fare un ragionamento vizioso, quello celebre *cum hoc ergo propter hoc* e ritenni, come ritengo tuttora, che in generale di mano in mano che il carbonio si addensa nella molecola vi sia

un aumento di dispersione e nel tempo stesso un aumento di rifrazione, fenomeni che si manifestano insieme, ma che nulla autorizza a credere uno causa dell'altro. E qui io per un istante voglio supporre che realmente sia la dispersione che impedisce di vedere che le regole del Brühl si verificano: io ammetterò col Brühl che la dispersione faccia aumentare in apparenza la rifrazione molecolare e che, per conseguenza, quelle differenze di una o due unità tra i valori calcolati ed i trovati, ad altro non sieno dovuti che a tale influenza perturbatrice. Or bene si noti che secondo il Brühl la differenza di 0,016 — 0,008 nella dispersione può già cagionare un aumento di una o due unità nella rifrazione molecolare. Ma in tal caso io domando: con quale diritto ha il sig. Brühl stabilito le sue regole? Come è egli venuto ad ammettere otticamente l'esistenza del doppio e del triplo legame? Egli ha comparato i composti della serie grassa satura con quelli oleffinici e ha trovato che questi ultimi avevano una rifrazione molecolare maggiore di circa due unità (formula n) di quella calcolata: ora, poichè i composti oleffinici hanno una dispersione assai maggiore che non quelli paraffinici saturi, io mi credo perfettamente autorizzato, secondo il ragionamento del Brühl, a stabilire che è l'influenza perturbatrice della dispersione che impedisce di vedere come si verificano esattamente le leggi di Landolt: liberiamoci dalla dispersione e non vi sarà più quella differenza in più di due unità tra il valore trovato e il calcolato: e in appoggio, sempre imitando il Brühl, si potrebbe portare il fatto che quando dall'alcool allilico si passa al propilico, ci si libera dalla dispersione e le divergenze spariscono. E quanto alle sostanze con due, tre doppi legami, per le quali si hanno differenze sempre più forti, queste si può ammettere che siano prodotte dalla dispersione sempre crescente; ma la legge fondamentale è sempre quella, quella che fu stabilita dal Landolt per la serie grassa. Tale modo di ragionare è altrettanto corretto quanto quello del Brühl e avrebbe su questo il vantaggio di ridurre tutto a una ipotesi fondamentale molto più semplice. Certo è che se sin da principio il prof. Brühl avesse attribuito alla dispersione quella nociva influenza che poi le ha attribuito in seguito, egli non avrebbe mai dedotto le sue leggi!

Sin qui io ho supposto vero il fondamento delle ipotesi, o argomentazioni che sieno, del prof. Brühl, cioè che le divergenze tra le sue regole e l'esperienza si accentuano sempre di più quanto più cresce la dispersione e ho detto che, pure essendo così, mancava qualsiasi prova esperimentale in appoggio alla sua opinione

che cioè le sue leggi sempre si verificano e che soltanto il potere dispersivo impedisce di vedere tale accordo: ho anche dimostrato che, supponendo ciò perfettamente vero, le regole del Brühl sarebbero state dedotte contro ogni principio del buon metodo sperimentale. Ma il fatto fondamentale, senza del quale tutto ciò che dice il Brühl non può nemmeno elevarsi ad ipotesi, è poi vero? Mi sarà assai facile dimostrare che no. Io ho ammesso che sono i composti a dispersione assai elevata quelli che si scostano di più dalle regole del Brühl, ma è però del tutto falso che crescendo la dispersione il disaccordo si faccia più grande, anzi, come già ho rammentato, in principio, io dimostrai che spesso avviene perfettamente il contrario. Riporto qui alcuni esempi dai quali si vede come per delle serie intere cresce il potere rifrangente, e quindi le divergenze si fanno maggiori, e diminuisce invece il potere dispersivo.

	$\frac{\mu\beta - \mu\alpha}{d}$	$\frac{\mu\gamma - \mu\alpha}{d}$	Eccedenza del valore trovato su quello calcolato come somma dele rifrazioni atomiche degli elementi.	
			n	n^2
Benzolo . . .	0,0189	0,0308	6,2	4,81
Toluolo . . .	0,0184	0,0299	6,8	5,11
Mesitilene . .	0,0169	0,0272	7,7	5,53
Cimolo . . .	0,0159	0,0257	9,3	6,14
Fenolo . . .	0,0178	0,0290	7,51	5,05
Anisolo . . .	0,0175	0,0285	7,58	5,45
Timolo . . .	0,0161	0,0263	8,65	5,92
			valori calcolati secondo Brühl	
Stirolo . . .	0,0258	0,0429	1,64	0,57
Alcool cinnamico	0,0220	0,0395	3,43	1,03
Anetolo (1) . .	0,0257	0,0429	4,95	1,99
Naftalina . . .	0,0297	—	4,04	1,91
Dimetilnaftalina.	0,0288	—	5,13	2,09
α Naftolo. . .	0,0295	—	5,25	2,09
Metil α naftolo.	0,0285	—	5,52	2,43
Propil α naftolo	0,0264	—	6,22	2,52

(1) Notevolissimo ed in perfetta contraddizione colle vedute del Brühl è il diverso modo di comportarsi dello stirolo e dell' anetolo che hanno idetica dispersione.

In tutti questi esempi si ha costante il fatto che aggiungendosi a un nucleo aromatico una catena laterale satura, la dispersione diminuisce e cresce invece il disaccordo tra l'esperienza e il calcolo, o, in altri termini il potere rifrangente aumenta. Riesciamo così artificialmente a liberarci dalla dispersione, lasciando intatto il tipo del composto, ma i resultati sono ben diversi da quelli che si dovrebbero avere secondo il prof. Brühl! E notisi che io ho comparato la naftalina e la dimetilnaftalina per cui le esperienze non sono state fatte alla medesima temperatura, giacchè per quest'ultima furono eseguite a temperatura inferiore: alla stessa temperatura le divergenze sarebbero anche maggiori e lo stesso è a dirsi per i naftoli. Che se poi prendessimo, insieme col prof. Brühl, come misura della dispersione la costante B, allora si avrebbe da un lato lo stesso fenomeno, che cioè le divergenze aumentano di mano in mano che i valori di B diminuiscono: per prendere esperienze fatte alla medesima temperatura, mi limito a quelle relative alla serie bel benzolo con tre doppi legami: abbiamo già visto come le divergenze crescono e quindi non riporto che i valori di B.

	Valore. di B
Benzolo	0,90816
Toluolo	0,86692
Mesitilene	0,78105
Cimolo	0,73752

Ma oltre a questo si avrebbe un fatto molto più interessante cioè che, aumentando la temperatura, i valori di B diminuiscono assai e invece i valori della rifrazione molecolare per la formula n^2 aumentano, mentre quelli rispetto alla formula n diminuiscono. Quindi la formula n^2, l'unica vera secondo il Brühl, quella che meno si risente della influenza della dispersione, darebbe questi strani resultati, che per essa quanto più è piccola la dispersione e tanto più è grande il potere rifrangente specifico: per temperature molto elevate, per le quali la dispessione dei corpi più dispersivi, di cui, secondo il Brühl, è la misura il coefficiente B, si potrebbe ridurre a essere non maggiore di quella dei composti della serie grassa, si avrebbero differenze sempre più forti per la formula n^2, aumenti sempre più grandi. Così ad esempio per il metil α naftolo: per esso alla temperatura di 13,9° il coefficiente B. è 1,7872; la differenza tra la rifrazione molecolare trovata e quella calcolata è 2,11 (formula n^2 riga H_α): alla temperatura

di 77,7 i due valori sono divenuti rispettivamente 1,5531 e 2,43. Analoghi esempi si possono addurre per la bromonaftalina, la dimetilnaftalina, l'alcool cinnamico e l'anetolo: basta dare un'occhiata alle tabelle III e IV della Memoria pubblicata dal dott. Bernheimer e da me per restarne persuasi. Ma, ripeto, anche il sig. Brühl credo che, non insisterà a voler prendere B come misura della dispersione, e perciò non voglio insistere di troppo anche io su questo argomento.

Quanto alla questione se lo studio del potere rifrangente possa applicarsi utilmente allo scopo di investigare la costituzione delle combinazioni chimiche io credo certamente che sì, ma credo che il modo non si sia ben trovato. Credo che sì e lo mostra il fatto che ho seguitato e seguito ad occuparmi dello argomento: è certo che le variazioni che subiscono il potere rifrangente e il dispersivo delle sostanze debbono stare in relazione ben stretta coi cambiamenti di struttura, e cercare il nesso che lega una cosa all'altra mi pare argomento del più alto interesse. Per parte mia confesso che quanto allo zolfo di cui specialmente mi sono occupato e mi occupo, ho trovato sì de' fatti strani e interessantissimi, ma non sono giunto ancora a stabilire nessuna legge. Il prof. Brühl crede la cosa molto più semplice e stabilisce addirittura, che per tutti i composti contenenti C, O e H aventi una dispersione non superiore a quella dell'alcool cinnamico, le sue leggi si possono applicare; per quelli che l'hanno superiore le sue regole non si verificano più. A questo proposito io debbo notare che il prof. Brühl stesso, nel piccolo numero di esperienze che sono state fatte, trova già tre eccezioni a questa sua regola: per una di queste eccezioni dà la spiegazione che il composto non ha costituzione ben definìta (forone), per l'altra che la sostanza forse era impura (aconitato d'etile), per la terza che il valore del legame acetilenico non è ancora ben dedotto (acetenilbenzolo). Altra eccezione poi trovo io ed è la bromonaftalina che, malgrado abbia dispersione minore dell'alcool cinnamico, pure si allontana assai dalle regole; e anco più se ne allontana la tetracloronaftalina studiata dal Kanonnikoff, la quale ha una dispersione che non supera quella dei composti della serie aromatica a catena laterale satura. E anche il dire che il valore del doppio legame varia da serie a serie, e il mostrare che, adottando valori diversi per esso, ogni disaccordo sparisce mi sembra assolutamente sbagliato: e questo dimostrai ampiamente nella mia Nota sui lavori del Kanonnikoff, il quale in questo punto faceva nè più nè meno che il ragionamento del prof. Brühl. E quanto all'applicazione alla

pratica, quando è che dobbiamo prendere il valore più elevato, quando quello minore del doppio legame, ove si tratti naturalmente di sostanze la cui costituzione è ignota?

Sopra altre questioni che pure tratta il prof. Brühl, quali quelle che riguardano le costanti di rifrazione io non intendo dir parola, giacchè mi sembra che egli sia perfettamente d'accordo con me e giunge alle stesse mie conclusioni, cioè che si debba rigettare in questi studî l'uso della costante A di Cauchy.

Ed ora è a dimandarsi se, lasciando da parte il desiderio e l'intima convinzione del prof. Brühl, giacchè ipotesi scientifica non si può chiamare un enunciato destituito di ogni base sperimentale e teorica, è a dimandarsi, dico, se il sig. Brühl nella sua lunga Memoria accampa nuovi fatti, nuove esperienze che dimostrino falso ciò che io ho detto. Per rispondere a ciò io non posso far di meglio che di riportare integralmente le conclusioni del Brühl e di metterle in confronto con quello da me esposto.

1° *La dispersione non sta in nessun rapporto nè col potere rifrangente delle sostanze nè colla loro costituzione chimica.*

A questo proposito non ho niente da aggiungere a quello che ho detto a pag. 165.

2° *La costante* $\frac{n-1}{d}$ *è solo applicabile per i composti della serie grassa; per gli altri composti che hanno dispersione più forte essa dà risultati affatto inattendibili e anche per quelli a debole dispersione non sempre dà risultati sicuri. Quindi si deve rigettare e adoperare l'altra* $\frac{n^2-1}{(n^2+2)d}$ *la quale ha un'applicazione molto più estesa.*

Io mostrai, adoperando la formula n, che anche per alcuni derivati del benzolo a catena laterale satura, si hanno resultati che vanno poco d'accordo colle regole del Brühl; e mostrai poi che le differenze sono addirittura enormi per i derivati della naftalina, l'anetolo ecc. ecc. Questo il fatto, che il Brühl naturalmente ammette: soltanto, convinto che le sue regole sieno leggi di natura, chiama i resultati sbagliati e inattendibili, e falsa la formula n. Io, che non aveva preconcetti, non mi credetti autorizzato a tanto. Quanto alla formula n^2 notai anche io, senza dar molta importanza alla cosa, che per essa le differenze per alcune sostanze sono minori.

3° *Tra il numero dei doppi legami e l'aumento numerico del-*

l'espressione P $\frac{n^2-1}{(n^2+2)d}$ *vi è una diretta e semplice proporzionalità.*

Su questa conclusione non dico niente, giacchè le altre che seguono vengono a limitarla molto.

4° *Per composti molto dispersivi l'espressione* n^2 *relativa all'indice* μ_α *subisce, a causa della influenza perturbatrice della dispersione, delle variazione che possono più o meno mascherare le sopra citate leggi.*

Io mostrai che le leggi non si verificavano e questo è il fatto che naturalmente ammette anche il Brühl: quanto alla interpretazione ho già detto abbastanza.

5° *Per una dispersione presso a poco uguale a quella dell'alcool cinnamico la rifrazione molecolare rispetto a* μ_α *può sempre adoperarsi per stabilire la struttura chimica dei composti del carbonio. Per dispersioni più forti non serve più.*

Lasciando stare che ciò non è sempre vero, come ho mostrato a pag. 170, resterebbe ad ogni modo ben stabilito che per i composti da me studiati, *aventi tutti dispesione superiore a quella dall'alcool cinnamico*, per confessione stessa del Brühl le sue leggi non si verificano, e questo è appunto quello che aveva dimostrato. Il fatto che resta adunque, e che nessuno aveva impugnato, è che per i composti della serie grassa la rifrazione è normale, per quelli oleffinici con un solo doppio legame c'è un aumento di 1,78 in media sulla rifrazione normale, per quelli con due doppi legami di 1,78×2 e per *alcuni* derivati del benzolo a catena laterale satura un aumento di 1,78×3. Come dico questo è un fatto, ed io e tutti l'hanno sempre riconosciuto: la questione sta nell'interpretazione e su ciò non voglio più tornare.

6° *Il valore del legame acetilenico è un poco più alto di quello del doppio legame.*

7° *La formula di Cauchy con due termini, e tanto meno quella con tre, non è adatta ad eliminare la influenza della dispersione sul potere rifrangente delle sostanze.*

Che la costante A di Cauchy non si dovesse impiegare in questi studî lo dissi già io nella mia Memoria: *Sulle costanti di rifrazione.* — Quanto poi al doversi dare meno fiducia alla formula con tre termini che a quella con due, l'unica ragione per il sig. Brühl è che la costante A dedotta dalla prima ha dei valori per cui le sue regole si verificano ancor di meno.— Se però questa sia una raggione sufficiente lascio agli altri di considerare.

Ed ora mi sia permesso di concludere con le stesse parole con le quali il dott. Bernheimer ed io chiudemmo la nostra memoria.

« Per quanto non sia confortante di dover riportare molto ad-
« dietro una questione che si credeva pienamente risulta, pure noi
« non possiamo fare a meno di conchiudere che dai fatti questo
« solo sembra resultare con evidenza: che la rifrazione molecolare
« dei composti organici cresce quanto più il composto va facendosi
« ricco in carbonio, ma i valori numerici degli aumenti non stanno
« in nessuna relazione semplice coi cambiamenti avvenuti nelle
« formole di struttura » (1).

---

(1) In uno degli ultimi fascicoli dei Rendiconti della Società chimica tedesca (n. 16, t. 19, p. 2837) è apparsa una nota di J. Thomsen in cui limitandosi agli idrocarburi e calcolando in modo diverso e semplicissimo le rifrazioni atomiche di C e H, egli dimostra esser nulla l'influenza della dispersione e quella dei doppi e tripli legami sul potere rifrangente molecolare. Il prof. Brühl ha risposto ma in modo, mi sembra, non del tutto convincente per chi consideri senza preconcetti la questione.

MUNICIPIO DI PALERMO

AVVISO DI CONCORSO

È aperto il concorso per titoli ai due posti di assistente chimico del laboratorio chimico micrografo municipale, stabilito dall'art. 2 del Regolamento approvato da questo Consiglio Comunale in data del 9 gennaro corrente.

Gli aspiranti debbono far pervenire, non più tardi del 15 marzo p. v. a mezzogiorno, domanda al Sindaco di Palermo, corredata dai seguenti documenti:

a) Fede di nascita, dalla quale risulti l'etá non superiore ai 35 anni;

b) Certificato di laurea in chimica conseguita in una Università del Regno;

c) Certificato dal quale risulti un esercizio, di due anni almeno, in un laboratorio universitario:

d) Certificato di buona condotta rilasciato dal Sindaco del luogo ove il candidato ha fissato l'ultimo suo domicilio;

e) Fedina penale.

Oltre ai suddetti documenti la domanda dovrà essere accompagnata da tutti gli altri titoli e dalle pubblicazioni scientifiche che varranno a provare i servizii resi, il valore e l'attività scientifica del concorrente.

I manoscritti non avranno valore di pubblicazioni scientifiche e di essi non sarà tenuto conto.

Ove nessuno dei concorrenti sarà prescelto per soli titoli, il Municipio, a norma dell'art. 3 del Regolamento, si riserva di riaprire il concorso per esame, e sarà con nuovo avviso indicato il tempo in cui l'esame avrà luogo e le prove sulle quali esso verserà.

Lo stipendio per gli assistenti chimici è di L. 2500 annue pagabili a rate mensili.

L'orario normale giornaliero è fissato a 7 ore, salvo che i bisogni del servizio non richiedano una maggiore durata. Ciò in conformità agli articoli 2 ed 11 del Regolamento.

Palermo, 31 *Gennaro* 1887.

Il Sindaco.
B. TURRISI.

AVVISO DI CONCORSO

L'Accademia delle Scienze Fisiche e Matematiche di Napoli conferirà un premio di lire cinquecento all' Autore Italiano della migliore memoria di Chimica.

CONDIZIONI

1.ª Le memorie dovranno essere presentate al Segretario dell'Accademia non più tardi del mese di Marzo 1888 corredate con i saggi delle sostanze descritte.

2.ª Esse non debbono portare il nome dell'Autore, e debbono essere distinte con un motto il quale dovrà trovarsi ripetuto sopra una scheda suggellata che conterrà il nome dell'Autore.

3.ª La memoria premiata sarà pubblicata negli Atti per intero o per sunto, e l'autore ne avrà cento copie.

4.ª Tutte le memorie inviate pel concorso si conserveranno nell'Archivio dell'Accademia, e soltanto si permetterà di estrarne copia a coloro che le hanno presentate.

Napoli, gennaro 1887.

ANNO XVII, 1887. FASCICOLO II.

GAZZETTA CHIMICA

ITALIANA

INDICE

PALERMO
UFF. TIPOGRAFICO DI MICHELE AMENTA
Via V. Emm. Palazzo Colonna, N. 431
1887

Pubblicato il 30 aprile 1887

Rettifica a proposito dei lavori di Wallach e Weber sui terpeni;

di L. PESCI.

Nel fascicolo ultimo dei Liebig's Annalen (1), O. Wallach in una nota aggiunta al lavoro di Weber sulle essenze, dice che il composto $C_{10}H_{16}N_2O_3$, che Weber ha preparato colla terpina estratta dall'essenza di cardamomo, mette in grado di caratterizzare con tutto rigore quei terpeni. Ed aggiunge che a lui ed al Weber questa combinazione era esattamente nota prima che apparisse il mio lavoro sul fellandrene, nel quale, egli soggiunge, io descrivo una sostanza che ha l'istessa composizione ma è assai differente dalla precedente.

Tengo a fare constatare che mentre il classico lavoro di Wallach nel quale si parla delle terpine è apparso nel settembre 1885 (2) e non vi si parla affatto di quella combinazione, la mia prima Memoria sul composto $C_{10}H_{16}N_2O_3$ fu pubblicata il 27 Aprile 1884 alla R. Accademia delle Scienze di Bologna e riprodotta nel VII-VIII fascicolo della *Rivista di chimica medica e farmaceutica* dello stesso anno. Anzi in quella Memoria dopo avere accennato che il composto $C_{10}H_{16}N_2O_3$ si scompone con facilità in nuovi prodotti terpenici non ottenuti mai, soggiungevo queste testuali parole:

« Cosicchè è ragionevol cosa sperare che in queste reazioni « possa trovarsi un modo di distinguere e classificare i terpeni, « migliore di quello proposto dal Tilden, fondato sull'esame delle « loro combinazioni col cloruro di nitrosile. Intendo quindi di ri- « serbarmi lo studio dei terpeni sotto questo punto di vista ».

(1) Annalen der Chemie B. 238 pag. 107.
(2) Annalen der Chemie 230 pag. 225.

Sulla rifrazione molecolare dei solfocianati degli isosolfocianati e del tiofene;

nota di R. NASINI e A. SCALA.

Le proprietà fisiche dei solfocianati e dei loro isomeri, gli olii di senapa o isosolfocianati, non sono state fino ad oggi sottoposte, può dirsi, a nessun esame comparativo. Noi abbiamo creduto un tale studio non privo di interesse, ed abbiamo determinato gli indici di rifrazione ed il potere rifrangente di questi composti allo scopo di indigare l'influenza di questa specie di isomeria su tale proprietà fisica e nel tempo stesso allo scopo di accumulare un numero nuovo di fatti che possano delucidare la questione della quale da molto tempo si occupa uno di noi, quella cioè della rifrazione atomica dello zolfo. Veramente in tali combinazioni le incognite sono due: cioè la rifrazione atomica dello zolfo che, se negli olii di senapa si trova in condizioni analoghe a quelle in cui è nel solfuro di carbonio, nei solfocianati invece, oltre che al radicale alcoolico, è unito a un carbonio saturato per tre atomicità dall'azoto; l'altra incognita è la rifrazione atomica dell'azoto, la quale fu veramente da Brühl stabilita nel numero 5,8 per la riga α dello spettro dell'idrogeno; questo numero Brühl lo ricavò dalla trietilamina e trovò che introducendolo nel calcolo delle rifrazioni molecolari di altri composti azotati, cioè dell'anilina, dell'ortotoluidina, del nitrobenzolo si avevano numeri che si accordavano sufficientemente con quelli dati direttamente dall'esperienza. D'altra parte però Gladstone aveva già trovato variare tra 4,5 e 5,8, per la riga A dello spettro solare, la rifrazione atomica dell'azoto, a seconda delle combinazioni di cui fa parte: quindi, come si vede, tale valore è tutt'altro che ben stabilito, nè può essere altrimenti se si pensa che di pochissimi, tra i numerosi composti azotati, si hanno determinazioni di potere rifrangente. Malgrado queste incertezze noi abbiamo creduto interessante questo studio. Già uno di noi aveva mostrato che lo zolfo quando si trova in alcuni composti ossigenati inorganici, o derivati di acidi inorganici, ha un potere rifrangente considerevolmente minore di quello che possiede allo stato libero, nei mercaptani, nei solfuri organici ecc. ecc.: di questo fatto sino ad ora non è stato possibile dare una spiegazione ade-

guata: sembrerebbe esser dovuto alla presenza dell'ossigeno l'abbassamento del potere rifrangente, ma è certo anche però che in taluni casi tale presenza non produce nessuna diminuzione, così ad esempio nel cloruro di tionile SO_2Cl_2. Era pertanto interessante di vedere se la funzione speciale dello zolfo nei solfocianati produceva un abbassamento analogo, abbassamento che, malgrado le oscillazioni nei valori dell'azoto, si sarebbe potuto benissimo constatare, fortissime essendo le differenze tra i diversi valori dello zolfo. Oltre i solfocianati e i loro isomeri noi abbiamo poi studiato anche il tiofene per cercare se la rifrazione molecolare confermava la formula generalmente ammessa.

Le sostanze che ci servirono nelle nostre ricerche furono purificate da noi con tutte le cure e fu notata con tutta esattezza la loro temperatura di ebullizione. Per assicurarci della loro purezza ne determinammo la densità con un metodo esatto, cioè col metodo di Hofmann modificato da Brühl (1). Per quello che riguarda la pratica di questo metodo, rimandiamo alla Memoria originale di Brühl e alla Nota sui derivati dall'acido propilsantogenico presentata da uno di noi all'Accademia dei Lincei. Quanto poi al metodo da noi tenuto per determinare gli indici di rifrazione e i pesi specifici, rimandiamo alla estesa Memoria pubblicata da uno di noi col dott. Bernheimer (2). Ci limiteremo qui a dire che gli indice furono determinati con un magnifico spettrometro di Starke, col quale si possono leggere direttamente i due secondi; della temperatura fu tenuto conto sino a decimi di grado; per il calcolo dei pesi specifici le pesate furono ridotte al vuoto e furono riferiti all'acqua a 4°.

Materiali delle ossservazioni.

Solfocianato metilico $N{:}C.S.CH_3$

Questo composto proveniva dalla fabbrica di Kahlbaum. Fu seccato e rettificato. Bolliva alla temper. di 129,6°-130° alla pressione corretta di 749,33 mm. (termometro nel vapore). La densità di vapore fu determinata nel vapor d'acqua: ecco i risultati:

$$P = 0{,}0700 : B = 143{,}713 : H^\circ = 752{,}13 : T = 99{,}71 : V = 151{,}166$$

	trovata	calcolata per C_2H_3NS
Densità del vapore rispetto all'aria	2,579	2,520

(1) Berl. Ber. IX, pag. 1369.
(2) Atti della R. Accademia dei Lincei, Vol. XVIII, anno 1884.

In questa come nelle susseguenti densità di vapore, P è il peso della sostanza; B è la pressione alla quale fu determinato il volume del vapore: H_0 è la pressione barometrica ridotta a 0°, T la temperatura a cui fu fatta la determinazione, V il volume del vapore.

Solfocianato etilico $N:C.S.C_2H_5$

Proveniva pure da Kahlbaum: fu purificato come il precedente. Bolle a 143,6° (termometro nel vapore) alla pressione corretta di 748,96 mm. La densitá fu presa nei vapori di xilolo.

$$P = 0{,}0807 : B = 149{,}95 : T = 140 : V = 153{,}27$$

	trovata	calcolata per C_3H_5NS
Densità del vapore rispetto all'aria	3,10	3,01

Isosolfocianato metilico $CH_3.N:C:S$

Come i precedenti. Fonde a 35°: bolle a 119° (termometro nel vapore) alla pressione corretta di 758,82 mm. La densità di vapore fu presa nel vapor d'acqua:

$$P = 0{,}0775 : B = 159{,}823 : H^{\circ} = 756{,}11 : T = 99{,}86 : V = 155{,}28$$

	trovata	calcolata per C_2H_3NS
Densità del vapore rispetto all'aria	2,50	2,52

Isosolfocianato etilico $C_2H_5.N:C:S$

Come i precedenti: bolle a 131°-132,1° (termometro nel vapore) alla pressione corretta di 758,33 mm. La densità di vapore fu presa nel vapore di xilolo:

$$P = 0{,}0815 : B = 156{,}29 : T = 140^{\circ} : V = 155{,}40$$

	trovata	calcolata per C_3H_5NS
Densità del vapore rispetto all'aria	2,97	3,01

Isosolfocianato allilico $C_3H_5.N:C:S$

Come i precedenti: bolle a 150,7° (termometro nel vapore)

alla pressione corretta di 759,2 mm. La densità di vapore fu presa nei vapori di xilolo:

$$P = 0,0717 : B = 124,19 : T = 140 : V = 149,06$$

	trovata	calcolata per C_4H_5NS
Densità del vapore rispetto all'aria	3,433	3,427

Isosolfocianato fenilico $C_6H_5.N:C:S$

Come i precedenti: bolle a 220, 1° (termometro nel vapore) alla pressione corretta di 748,3 mm. La densità di vapore fu presa nei vapori d'anilina:

$$P = 0,1358 : B = 127,78 : T = 182,14 : V = 216,22$$

	trovata	calcolata per C_7H_5NS
Densità del vapore rispetto all'aria	4,761	4,709

Tiofene C_4H_4S.

Questo prodotto proveniva dalla fabbrica di Schuchardt: fu distillato sul sodio. Bolle a 84,1° (termometro nel vapore) alla pressione corretta di 750 mm. La densità di vapore fu determinata nel vapor d'acqua:

$$P = 0,1651 : B = 159,03 : H_0 = 757,1 : T = 99,89 : V = 280,44$$

	trovata	calcolata per C_4H_4S
Densità del vapore rispetto all'aria	2,96	2,94

Le due seguenti tabelle contengono tutte le nostre determinazioni: non abbiamo creduto necessario di calcolare i valori A e B della formula di Cauchy, giacchè non crediamo che la introduzione del valore di A nel calcolo dei poteri rifrangenti sia di molta utilità per la chimica ottica. Le tabelle non abbisognano di spiegazione: nella colonna $R\alpha$ sono le rifrazioni molecolari calcolate per la formula n, nella colonna $R'\alpha$ i corrispondenti valori per la formula n^2. Nel calcolo si è assegnato per la formola n all'azoto il valore 5,8 assegnatogli da Brühl; allo zolfo poi il valore 16,05 negli olii di senapa (valore ricavato dal solfuro di carbonio) e il valore 14,10 nei solfocianati (numero ricavato dai solfuri e dai solfidrati organici): per la formula n^2 si sono poi assegnati i seguenti valori $N = 3,02$; $S' = 7,87 : S'' = 9,02$.

TABELLA I.

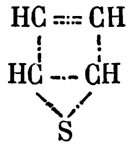
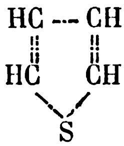
N.	Nome delle sostanze	Formule	Peso molecolare	Temperatura	Peso specifico d_4	μ_α	μ_D	μ_β	μ_γ	$\frac{\mu_\beta-\mu_\alpha}{d}$	$\frac{\mu_\gamma-\mu_\alpha}{d}$
1	Solfocianato metilico .	C_2H_3NS	73	23,8°	1,06935	1,46509	1,46801	1,47624	1,48285	0,0104	0,0166
2	Solfocianato etilico . .	C_3H_5NS	87	22,9	1,00715	1,46234	1,46533	1,47303	—	0,0106	—
3	Isosolfocianato metilico.	C_2H_3NS	73	37,2	1,06912	1,52046	1,52576	1,53852	—	0,0169	—
4	Isosolfocianato etilico	C_3H_5NS	87	23,4	0,99525	1,50627	1,51093	1,52301	—	0,0168	—
5	Isosolfocianato allilico .	C_4H_5NS	99	24,2	1,00572	1,51572	1,52212	1,53470	—	0,0188	—
6	Isosolfocianato fenilico.	C_7H_5NS	135	23,4	1,12891	1,63959	1,64918	1,67513	1,69938	0,0315	0,0529
7	Tiofene	C_4H_4S	84	25,1	1,05928	1,52202	1,52684	1,54296	1,54998	0,0197	0,0264

TABELLA II.

N.	Nome delle sostanze	Formula	Peso molecolare	Temperatura	$P\frac{\mu_\alpha-1}{d}$	$P\frac{\mu_\alpha-1}{d}$	R_α	Differenze	$\frac{\mu_\alpha^2-1}{(\mu_\alpha^2+2)d}$	$P\frac{\mu_\alpha^2-1}{(\mu_\alpha^2+2)d}$	R'_α	Differenze
1	Solfocianato metilico . . .	C_2H_3NS	73	23,8°	0,43942	31,75	33,80	—2,05	0,25856	18,87	18,97	—0,10
2	Solfocianato etilico	C_3H_5NS	87	22,9	0,45906	39,94	41,40	—1,46	0,27313	23,76	23,53	+0,23
3	Isosolfocianato metilico. . .	C_2H_3NS	73	37,2	0,48681	35,54	35,75	—0,21	0,28456	20,77	20,12	+0,65
4	Isosolfocianato etilico . . .	C_3H_5NS	87	23,4	0,50869	44,26	43,35	+0,91	0,29865	25,98	24,68	+1,30
5	Isosolfocianato allilico . . .	C_4H_5NS	99	24,2	0,51278	50,76	50,75	+0,01	0,30018	29,71	28,94	+0,77
6	Isosolfocianato fenilico. . .	C_7H_5NS	135	23,4	0,56655	76,48	70,51	+5,97	0,31898	43,06	39,94	+3,12
7	Tiofene.	C_4H_4S	84	25,1	0,49281	41,40	41,70	—0,30	0,28792	24,13	23,73	+0,40

L'esame delle tabelle ci fa subito scoprire due fatti molto interessanti: il primo è che gli olii di senapa hanno un potere rifrangente e dispersivo molto più energico dei loro isomeri, i solfocianati: il secondo è che mentre per i tre primi olii di senapa c'è un accordo assolutamente soddisfacente tra i valori trovati e i calcolati per la rifrazione molecolare, la qual cosa mostrerebbe sino a un certo punto esser giusti i valori attribuiti a N e a S, per l'olio di senapa fenilico invece c'è il massimo disaccordo. Questo composto si distingue anche dagli altri per una dispersione molto maggiore. È notevole il grande potere rifrangente e dispersivo di questa combinazione: essa lo possiede in grado più eminente anche dell' olio di cassia e del solfuro di carbonio il cui indice di rifrazione rispetto alla riga H, è appena 1,57615 e la cui dispersione $\frac{\mu\gamma - \mu\alpha}{d}$ è soltanto 0,0477, mentre per l'isosolfocianato fenilico si hanno rispettivamente i numeri 1,69938 e 0,0529: trattandosi di un composto facile ad aversi puro e poco volatile esso potrebbe avere interessanti applicazioni nella pratica. In questa combinazione l'unione del gruppo S = C = N, dotato di forte potere rifrangente, col gruppo fenilico, pure molto rifrangente, produce, diremo così, un esaltamento della rifrangibilità: questo fenomeno è assai analogo all'altro, messo in rilievo da uno di noi, dell'aumento di rifrazione quando al gruppo benzilico si unisce una catena laterale non satura e per un atomo di carbonio non saturo. Quanto ai solfocianati non vi è accordo, almeno per la formula n, tra l'esperienza e il calcolo; i valori trovati sono più bassi dei calcolati. Sarà l'azoto, lo zolfo o il carbonio che in questi composti ha una rifrazione più piccola? Coi soli dati che possediamo è impossibile decidere tale questione. Quanto al carbonio è da notarsi che sino a qui non si è mai trovato per esso un valore inferiore al 5: se di più si considera che nei solfocianati esso si trova in condizioni specialissime, cioè unito all'azoto per tre delle sue atomicità e che in generale la rifrazione aumenta quanto più gli atomi si trovano a essere più legati fra loro, o almeno in quella condizione che noi dietro il concetto della valenza, così esprimiamo, dobbiamo concludere essere poco probabile che la diminuzione nel potere rifrangente sia dovuta al carbonio. Per dilucidare, se è possibile, tali quistioni, noi faremo delle esperienze comparative sui cianati e gli isocianati, sui cianuri e gli isocianuri organici.

Di un altro fatto importante ci sembra di dover tener conto: sin qui era stato ammesso, e Brühl ha molto insistito su questo

argomento (1), che il potere rifrangente e il calorico di combustione fossero due quantità correlative: ora ciò non si verifica per le sostanze da noi studiate: secondo le ultime ricerche di Thomsen il solfocianato metilico ha il calore di combustione 398950 c., mentre l'olio di senapa metilico, assai più rifrangente, ha un calorico di combustione più piccolo, cioè 392060 cal. Quanto al tiofene, stando alle regole di Brühl, noi dovremmo ammettere in esso un solo doppio legame; la sua formula quindi sarebbe  anzicchè l' altra generalmente ammessa . La prima di queste formule non è del resto improbabile.

Prima di chiudere questa nota porgiamo i nostri più vivi ringraziamenti all'illustre prof. Blaserna, che ci permise di eseguire queste ricerche nell'Istituto fisico da lui diretto.

Sulla rifrazione molecolare di alcuni derivati del solfuro di carbonio;

nota di R. NASINI e A. SCALA.

In altri precedenti lavori uno di noi stabilì che lo zolfo non ha una rifrazione atomica costante, ma sibbene variabile a seconda delle combinazioni di cui fa parte: e di queste variazioni non è stato sin qui possibile determinare le leggi. In una prima Memoria (2) fu trovato che lo zolfo come si trova nel solfuro di carbonio, e che indicheremo col simbolo S'', ha un potere rifrangente atomico più elevato di quello che possiede nei solfuri e nei solfidrati organici: fu anche assegnato il numero 16,05 per la rifrazione

(1) Liebig's Annalen T. 211 pag. 155.
(2) Gazzetta chimica italiana. T. XIII, pag. 296.

atomica di S'' rispetto alla riga α dell'idrogeno, ossia alla riga C dello spettro solare. Questo valore fu dedotto dal solfuro di carbonio e dal composto $CS\begin{array}{l}OC_2H_5\\OC_2H_5\end{array}$. In una susseguente Nota (1) fu però fatto osservare che sembrava poco probabile che lo zolfo conservasse tale rifrazione atomica in tutti i casi in cui si trova come nel solfuro di carbonio: in appoggio fu citato il fatto che dal composto $CS\begin{array}{l}SC_2H_5\\SC_2H_5\end{array}$, studiato da E. Wiedemann, ossia dall'etere etilico dell'acido tiocarbonico si deduce per S'' il valore 17,45 invece che 15,09 rispetto alla costante A di Cauchy. Ora noi abbiamo voluto esaminare a fondo tale questione, giacchè nello studio fatto da E. Wiedemann non fu esaminata che una sostanza che dèsse numeri eccezionali ed inoltre, dal lato sperimentale, è a notarsi che nelle ricerche di Wiedemann gli indici di rifrazione non furono determinati dallo stesso operatore che determinò i pesi specifici nè alla stessa temperatura. Noi abbiamo preparato alcuni derivati del solfuro di carbonio e ne abbiamo studiata la rifrazione molecolare allo scopo innanzi tutto di vedere quanto soddisfacciano per tali sostanze le rifrazioni atomiche già da uno di noi stabilite per S' e S''. I composti da noi studiati sono quelli che risultano in fondo dall'addizione del solfuro di carbonio cogli alcool, o in altri termini i derivati santogenici: e poichè dagli studî di Wiedemann sembra risultare il fatto, messo anche in rilievo da uno di noi, che la rifrazione atomica dello zolfo aumenta quanto più lo zolfo si addensa nella molecola, noi per stabilire ciò con certezza, ci siamo preparati delle combinazioni in cui questo addensamento di zolfo è avvenuto e che risultano dall'unione di due molecole di un acido santogenico per eliminazione di una molecola di idrogeno. Furono esaminati tre derivati dell'acido etilsantogenico e tre dell'acido propilsantogenico: questi ultimi sono stati ottenuti per la prima volta da uno di noi, che in una Nota comunicata insieme con questa all'Accademia dei Lincei ne dà la descrizione, l'analisi e la densità di vapore. Le determinazioni ottiche furono fatte sopra i campioni analizzati per i derivati dell'acido propilsantogenico: quanto agli altri furono preparati da noi con tutte le cure e, trattandosi di composti già noti, ci limitammo a verificarne con tutta esattezza il punto di ebollizione. — Oltre a questi derivati del solfuro di

(1) Rendiconti della R. Accademia dei Lincei. Anno 1885.

carbonio noi abbiamo studiato anche il solfuro d'allile per vedere se l' unione del gruppo allilico, gruppo non saturo e con potere rifrangente elevato, con lo zolfo, elemento pure assai rifrangente, produceva quell'esaltamento del potere rifrangente per cui la rifrazione del composto è più elevata della somma delle rifrazioni dei componenti: fenomeno questo sul quale noi in altra nota richiamammo l'attenzione. Quanto al solfuro di allile, trattandosi di un prodotto non preparato da noi, ci siamo assicurati della sua purezza determinandone la densità di vapore col metodo di Hofmann modificato da Brühl (1).

Le determinazioni degli indici di rifrazione furono eseguite rispetto alle righe α β γ dello spettro dell'idrogeno e alla riga D del sodio. Però soltanto per il solfuro d'allile fu possibile di fare determinazioni rispetto alla riga $H\gamma$: gli altri composti, colorati tutti più o meno in giallo, assorbivano fortemente i raggi violetti. Per tutto quello che riguarda il metodo esperimentale e il modo di calcolare rimandiamo alla estesa Memoria pubblicata da uno di noi col dott. Bernheimer (2). Lo spettrometro di cui ci servimmo, messo gentilmente a nostra disposizione dall'illustre prof. Blaserna, è un magnifico istrumento di Starke che permette di leggere direttamente i due secondi. Della temperatura fu tenuto conto sino ai decimi di grado: i pesi specifici furono determinati alla stessa temperatura che gli indici e si riferiscono all'acqua a 4°: le pesate furono ridotte al vuoto. Non abbiamo creduto necessario di dare i valori di A e B della formula di Cauchy, giacchè per le ragioni già ampiamente svolte da uno di noi (3), non crediamo che la introduzione di A in queste ricerche di chimica ottica porti un vero vantaggio.

Materiali delle osservazioni.

Solfuro d'allile $(C_3H_5)_2S$.

Questo composto proveniva dalla fabbrica di Kahlbaum. Fu seccato su cloruro di calcio fuso e rettificato. Il punto di ebullizione fu trovato a 138,6° (termometro nel vapore) alla pressione corretta di 758,32 mm. La densità di vapore fu determinata nel vapore di xilolo: ecco i risultati

$$P = 0{,}440 : B = 70{,}829, \quad T = 140, \quad V = 139{,}10.$$

(1) Berl. Ber. T. IX, pag. 1369.
(2) Atti della R. Accademia dei Lincei. Vol. XVIII. Anno 1884.
(3) Atti della R. Accademia dei Lincei. Vol. XIX. Anno 1884.

	trovato	calcolato per $C_6H_{10}S$
Densità del vapore rispetto all'aria	3,950	3,947

P è il peso della sostanza; B è la pressione alla quale fu determinata la densità di vapore; T è la temperatura corrispondente; V il volume del vapore.

Etilsantogenato metilico $CS:OC_2H_5.SCH_3$

Fu preparato per azione dell'ioduro di metile sull'etilsantogenato potassico. Bolle a 181,6°-183,6° (termometro nel vapore) alla pressione corretta di 748,4 mm.

Etilsantogenato etilico $CS:OC_2H_5.SC_2H_5$

Fu preparato in modo analogo al precedente. Bolle a 198,6°-200,1° alla pressione corretta di 742,97 mm.

Diossisolfocarbonato etilico $\begin{array}{l} S\,.\,CS\,.\,OC_2H_5 \\ \vert \\ S\,.\,CS\,.\,OC_2H_5 \end{array}$

Fu preparato per azione dell'iodio sull'etilsantogenato potassico. Fonde a 28°. Le esperienze furono fatte sulla sostanza sovraffusa.

Propilsantogenato metilico $CS:OC_3H_7.SCH_3$

Fu preparato per la 1ª volta da uno di noi facendo agire l'ioduro di metile sul propilsantogenato potassico. Bolle a 202,1°-203,6° alla pressione corretta di 748,93 mm.

Propilsantogenato etilico $CS:OC_3H_7.SC_2H_5$

Fu preparato pure per la 1ª volta da uno di noi in modo analogo al precedente. Bolle a 215,6°-217,6° alla pressione corretta di 748,93 mm.

Diossisolfocarbonato propilico $\begin{array}{l} S\,.\,SC\,.\,OC_3H_7 \\ \vert \\ S\,.\,SC\,.\,OC_3H_7 \end{array}$

Fu ottenuto per la 1ª volta da uno di noi facendo agire una soluzione alcoolica di iodio sopra una soluzione acquosa di propilsantogenato potassico. È un olio insolubile nell' acqua, solubile negli altri solventi ordinarî. Si decompone circa a 150°.

Le due seguenti tabelle contengono riunite tutte le nostre determinazioni e non esigono spiegazione alcuna. Nella colonna R_α sono le rifrazioni molecolari calcolate per la formula n; nella colonna R' i medesimi valori, ma riferiti alla formula n_2.

TABELLA I.

N.	Nome delle sostanze	Formula	Peso molecolare	Temperatura	Peso specifico d_4	μ_α	μ_D	μ_β	μ_γ	$\frac{\mu_\beta - \mu_\alpha}{d}$	$\frac{\mu_\gamma - \mu_\alpha}{d}$
1	Solfuro d'allile	$C_6H_{10}S$	114	26,8°	0,88765	1,48384	1,48770	1,49787	1,50637	0,0158	0,0253
2	Etilsantogenato metilico . .	$C_4H_8OS_2$	136	25	1,11892	1,54032	1,54619	1,56239	—	0,0197	—
3	Etilsantogenato etilico . . .	$C_5H_{10}OS_2$	150	26,8	1,07400	1,51524	1,53224	1,54675	—	0,0293	—
4	Diossisolfocarbonato etilico .	$C_6H_{10}O_2S_4$	242	24,8	1,26043	1,61603	1,62417	1,64709	—	0,0246	—
5	Propilsantogenato metilico .	$C_5H_{10}OS_2$	150	24,8	1,08409	1,53010	1,53554	1,55036	—	0,0187	—
6	Propilsantogenato etilico . .	$C_6H_{12}OS_2$	164	26,1	1,05054	1,52138	1,52636	1,54029	—	0,0180	—
7	Diossisolfocarbonato propilico.	$C_8H_{14}O_2S_4$	270	26,2	1,19661	1,59309	1,60037	1,62047	—	0,0137	—

TABELLA II.

N.	Nome delle sostanze	Formula	Peso molecolare	Temperatura	$\frac{\mu_\alpha - 1}{d}$	$P \frac{\mu_\alpha - 1}{d}$	R_α	Differenze	$\frac{\mu_\alpha^2 - 1}{(\mu_\alpha^2 + 2)d}$	$P \frac{\mu_\alpha^2 - 1}{(\mu_\alpha^2 + 2)d}$	R'_α	Differenze
1	Solfuro d'allile	$C_6H_{10}S$	114	26,8°	0,54508	61,74	61,90	—0,16	0,32224	36,73	36,71	+0,02
2	Etilsantogenato metilico . .	$C_4H_8OS_2$	136	25	0,48289	65,67	63,35	+2,32	0,28053	38,15	36,75	+1,40
3	Etilsantogenato etilico . . .	$C_5H_{10}OS_2$	150	26,8	0,47970	71,96	70,95	+1,01	0,28090	42,13	41,27	+0,96
4	Diossisolfocarbonato etilico .	$C_6H_{10}O_2S_4$	242	24,8	0,48875	118,28	108,90	+9,38	0,27725	67,09	62,20	+4,89
5	Propilsantogenato metilico .	$C_5H_{10}OS_2$	150	24,8	0,48898	73,34	70,95	+2,39	0,28498	42,75	41,27	+1,48
6	Propilsantogenato etilico . .	$C_{10}H_{12}OS_2$	164	26,1	0,49630	81,39	78,55	+2,84	0,29003	47,56	45,83	+1,73
7	Diossisolfocarbonato propilico.	$C_8H_{14}O_2S_4$	270	26,2	0,49560	133,81	124,10	+9,71	0,28320	76,46	71,34	+5,12

Dalle tabelle è facile il vedere che quanto al solfuro d'allile c'è perfetto accordo tra la rifrazione molecolare trovata e quella calcolata: in altri termini il gruppo allilico e lo zolfo, unendosi, conservano la loro rifrazione specifica, cioè l'allile quella che ha nei derivati allilici e lo zolfo quella che ha nei solfuri organici a radicale saturo. Quanto però ai derivati del solfuro di carbonio l'accordo tra l'esperienza e il calcolo non esiste affatto sia che si considerino i numeri relativi alla formula n, sia quelli relativi alla formula n^2. Il disaccordo, già abbastanza notevole per i composti contenenti due atomi di zolfo, diventa addirittura enorme per quelli che ne contengono quattro e l'aumento non è affatto proporzionale. Bisogna quindi ammettere che in generale nei derivati del solfuro di carbonio lo zolfo S'' ha un potere rifrangente maggiore di quello che ha nello stesso CS_2, supposto ben inteso, almeno per gli eteri santogenici, che l'altro atomo di zolfo che pure deriva da CS_2 cambi di rifrazione cambiando di funzione e prenda il potere rifrangente che ha nei solfuri e solfidrati organici. Ora questo non sembra probabile: anzi parrebbe che gli atomi di zolfo derivanti dal solfuro di carbonio conservassero il loro potere rifrangente tutti e due per quanto uno cambi di funzione; infatti abbiamo, calcolando in questo modo, la rifrazione molecolare:

Rifrazione molecolare per la formula n

		trovata	calcolata	differenze
Etilsantogenato	metilico	65,67	65,30	+ 0,37
»	etilico	71,96	72,90	— 0,94
Propilsantogenato	metilico	73,34	72,90	+ 0,44
»	etilico	81,39	80,50	+ 0,89

È anche notevole il fatto che sommando la rifrazione molecolare del solfuro di carbonio con quella dell'etere etilico si ha il numero 72,54 che differisce di poco dalla rifrazione molecolare dell'etilsantogenato etilico e del propilsantogenato metilico. — Quanto ai composti contenenti quattro atomi di zolfo, anche supponendo che tutti gli atomi abbiano la rifrazione stessa che nel solfuro di carbonio, pure il disaccordo tra l'esperienza e il calcolo si mantiene: siamo quindi costretti ad ammettere che lo zolfo in questi composti ha una rifrazione atomica più elevata che nel solfuro di carbonio e non vediamo davvero nessuna raggione per supporre che soltanto la rifrazione dell'atomo S'' aumenti. Il valore che si dedurrebbe per uno dei quattro atomi di zolfo è 17,42 per il diossisolfocarbonato

etilico, 17,50 per il corrispondente composto propilico. — Quanto alle altre leggi che si verificano nella rifrazione dei composti organici cioè quella che riguarda la differenza costante nella rifrazione molecolare per composti che differiscono di CH_2 e altre analoghe, si può facilmente vedere che si verificano anche nel caso nostro. Notevole è il fatto che i due isomeri etilsantogenato etilico e propilsantogenato metilico non hanno la stessa rifrazione molecolare: nel proseguire questi studî sui composti solforati derivanti dal solfuro di carbonio cercheremo di avere diversi isomeri per stabilire se realmente questa isomeria nei radicali alcoolici ha una decisa influenza sul potere rifrangente.

Al Ch.mo prof. Blaserna per i mezzi da lui messi a nostra disposizione e per l'ospitalità accordataci nell'Istituto fisico porgiamo ancora una volta i nostri ringraziamenti.

Su alcuni derivati dell'acido propilxantogenico;

nota di A. SCALA.

Nel corso delle ricerche eseguite da me insieme col dott. Nasini sulla rifrazione molecolare di alcuni derivati del solfuro di carbonio e precisamente dei derivati dell'acido xantogenico, ho preparato, sotto la direzione del predetto dott. Nasini, alcuni nuovi composti; cioè l'acido propilxantogenico e diversi suoi derivati, dei quali, in questa Nota, dò la descrizione e l'analisi.

Gli eteri di questo acido, quantunque abbastanza stabili, con un punto di ebollizione costante, pure, per poco che si sorpassi questa temperatura, si decompongono, come pure si decompongono un poco alla temperatura d'ebollizione stessa e lentamente a temperatura ordinaria. Perciò per determinare la loro densità di vapore il metodo di Meyer non poteva assolutamente servire e ricorsi allora al metodo di Hofmann, modificato da Brühl (1), il quale permetteva di operare con liquidi il cui punto d'ebollizione era molto inferiore a quello della sostanza di cui volevasi determi-

(1) Berl. Ber. IX, pag. 1369.

nare la densità di vapore, evitando così anche una parziale decomposizione.

La modificazione di Brühl consiste nell'avere egli adoperato un tubo barometrico alto metri 1,50 e di un diametro interno di mm. 18. Con questa modificazione ottenne un vuoto di circa 200 cent. cubici nel quale potè svaporare, coll'acqua, sostanze che bollivano a 150° circa.

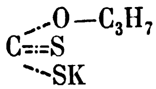
Mi sono servito anch'io di un tubo consimile col quale ho potuto prendere le densità di vapore degli eteri xantogenici nei vapori d'anilina con sufficiente approssimazione:

Il calcolo delle densità fu fatto per mezzo delle formole:

$$D = \frac{P}{A} \quad e \quad A = \frac{[V(1 + kT)\,0{,}0012932]\,B}{(1 + 0{,}00367\,.\,T)\,760}$$

dove P rappresenta il peso della sostanza impiegata; A un egual volume d'aria alle stesse condizioni di temperatura e pressione; V rappresenta il volume del vapore; K il coefficiente di dilatazione del vetro; B rappresenta la pressione alla quale è stata determinata la densità di vapore e, nel caso che la temperatura esterna e la pressione non variino durante l'esperienza, come quasi sempre avviene è data dall'espressione $\frac{b - b'}{1 + 0{,}000181\,.\,T}$ dove b è l'altezza della colonna di mercurio scaldata senza sostanza alla temperatura T e b' è l'altezza della colonna di mercurio, dopo evaporata la sostanza introdotta, alla stessa temperatura.

Propilxantogenato potassico



È un sale cristallizzato in aghi setacei, giallognoli che si ottiene mescolando una soluzione di potassa nell'alcool propilico con solfuro di carbonio. È poco solubile nell'alcool e nell'etere col quale si lava per depurarlo; solubilissimo nell'acqua.

I sali dei metalli pesanti sono insolubili nell'acqua e si possono avere per doppia decomposizione. Difatti mescolando una soluzione acquosa di propilxantogenato potassico con un sale di rame si ha un precipitato giallo arancio; con un sale d'argento un precipitato giallo canario che imbrunisce dopo breve tempo; con un sale di piombo un precipitato bianco, gillastro dopo breve tempo;

con un sale stannoso un precipitato bianco giallastro; con un sale mercurico un precipitato bianco fioccoso ecc.

Acido propilxantogenico

$$C \begin{cases} OC_3H_7 \\ =S \\ SH \end{cases}$$

L'acido cloridrico diluito, versato in una soluzione acquosa di propilxantogenato potassico, libera l'acido propilxantogenico, che si presenta sotto forma di un olio giallo pallido insolubile nell'acqua. È pochissimo stabile, tanto che a temperatura ordinaria si decompone, con una certa rapidità, in solfuro di carbonio ed alcool o, in altri termini, nei suoi componenti.

Diossisolfocarbonato di propile

$$\begin{array}{l} S - CS - OC_3H_7 \\ | \\ S - CS - OC_3H_7 \end{array}$$

Si ottiene versando poco a poco una soluzione alcoolica di jodio in una soluzione acquosa di propilxantogenato potassico. Si separa un olio giallo paglia che si può lavare ripetutamente con acqua ed estrarre con etere, il quale, dopo evaporazione, lo lascia in istato di perfetta purezza. Ha un odore acutissimo, resinoso; non si può distillare perchè verso i 150° si decompone in modo analogo al suo omologo inferiore; è liquido alla temperatura ordinaria a differenza dell'etilico che è cristallizzato. Con ammoniaca alcoolica dà un precipitato cristallino che probabilmente è l'ammide dell'acido propilxantogenico. L'analisi di questo composto ha dato risultati concordanti calcolando per la formola su esposta che ho creduto doverglisi attribuire per l' analogia di formazione coll' omologo inferiore.

COMPOSIZIONE CENTESIMALE

calcolata per $C_8H_{14}O_2S_4$		trovata	
C	35,55	C	35,93
H	5,18	H	5,18
O	11,87	O	—
S	47,40	S	—
	100,00		

Propilxantogenato di Metile

$$C\begin{matrix} \diagup OC_3H_7 \\ =S \\ \diagdown SCH_3 \end{matrix}$$

Questo etere si ottiene riscaldando a ricadere per 48 ore un miscuglio di propilxantogenato potassico, alcool metilico e joduro di metile. Si tratta poi con acqua e si separa un olio, il quale, convenientemente lavato ed asciugato, può distillare. È di color giallo paglia, di odore nauseante agliaceo; bolle alla temperatura di 202,1°-203,6° alla pressione barometrica corretta di mm. 748,93 (termometro immerso nel vapore).

È isomero dell'etilxantogenato di etile che bolle a 200°.

L'analisi elementare ha corrisposto perfettamente al calcolato per la formola data, la quale poi ha avuto una più ampia conferma per la densità di vapore determinata col metodo di Meyer e col metodo di Hofmann modificato da Brühl.

COMPOSIZIONE CENTESIMALE

calcolato per $C_5H_{10}OS_2$		trovato	
C	40,00	C	39,64
H	6,66	H	6,60
O	10,68	O	—
S	42,66	S	—
	100,00		

DENSITÀ DI VAPORE COL METODO DI MEYER

Densità trovata facendo aria = 1	5,35
Densità calcolata facendo aria = 1	5,19

Questa densità fu determinata nei vapori di Naftalina.

DENSITÀ DI VAPORE COL METODO MODIFICATO DI BRÜHL

Peso della sostanza	gr. 0,0581
Volume del vapore	c. c. 142,61
Valore di B =	755,08
Temperatura d'ebollizione dell'anilina	182,14
Densità trovata per l'aria = 1	5,26
Densità calcolata per l'aria = 1	5,19

La densità fu determinata nei vapori di anilina.

Propilxantogenato di Metile

$$C\begin{cases} OC_3H_7 \\ =S \\ SC_2H_5 \end{cases}$$

Si prepara analogamente all'etere metilico; cioè facendo bollire a ricadere per 48 ore un miscuglio di propilxantogenato di potassio, alcool etilico e joduro di etile. Si tratta poi con acqua e si separa un olio, il quale lavato più volte ed asciugato si può distillare.

È di color giallo, di odore disgustoso agliaceo; bolle e distilla alla temperatura di 215,6°-217,6° pressione corretta 748,93 mm. termometro immerso nel vapore.

L'analisi elementare ha dato risultati concordanti col calcolato per la formola data. La densità di vapore presa col metodo di Hofmann modificato da Brühl ha confermato pienamente la formola.

COMPOSIZIONE CENTESIMALE

calcolata per $C_6H_{12}OS_2$		trovata	
C	43,90	C	43,67
H	7,31	H	7,36
O	9,77	O	—
S	39,02	S	—
	100,00		

DENSITÀ DI VAPORE COL METODO MODIFICATO DI BRÜHL

Peso della sostanza	gr. 0,0967
Volume del vapore	148,75
Valore di B =	109,68
Temperatura d'ebollizione dell'anilina	182,14
Densità trovata per l'aria = 1	5,69
Densità calcolata per l'aria = 1	5,67

La densità fu determinata nei vapori d'anilina.

Azione del bicloruro di solfo sul fenol;

nota di G. TASSINARI.

Mescolando piccole quantità di bicloruro di solfo con fenol puro e secco, avviene una reazione molto violenta, ed il misto si riscalda a temperatura superiore a quella a cui può esistere il bicloruro.

Per moderare la reazione, e poterne studiare i prodotti, raffreddai in bagno frigorifero due soluzioni diluite di bicloruro di solfo e di fenol nel solfuro di carbonio, fatte nel rapporto di una molecola del primo per due del secondo, e sempre raffreddando ed agitando, versai a poco per volta il bicloruro nel fenol.

Ad ogni aggiunta il liquido diventava nero, e sviluppava acido cloridrico, scolorandosi di nuovo in breve. Dopo alcune ore di permanenza nel bagno frigorifero, alla superficie del liquido appena giallino e limpido, galleggiava una sostanza solida gialla. Il solfuro di carbonio distillato lasciava un piccolo residuo giallo semisolido molto solforato.

La massa gialla solida veniva liberata dal solfuro di carbonio scaldandola a bagno maria dove fondeva, solidificandosi di nuovo per raffreddamento.

Un saggio di essa scaldata con acqua vi si scioglieva in piccola parte, e l'acqua raffreddandosi lasciava deporre delle scaglie cristalline bianche, che fondevano verso 140°.

Queste scaglie sono solubilissime a freddo in soluzione di idrato potassico, e riprecipitabili con anidride carbonica. La loro soluzione acquosa si colora in violetto con cloruro ferrico.

Tutta la massa, preventivamente scaldata con acqua per togliere le ultime tracce di fenol che potessero esservi rimaste, venne sciolta nella quantità sufficiente di potassa caustica, e diluendo questa soluzione col quintuplo volume di acqua bollita e fredda, si separò molta resina molle e vischiosa di color giallo verdastro.

Il liquido limpido sopranuotante alla resina, separato da questa, venne fatto traversare da una corrente lenta di anidride carbonica, la quale precipitava prima altra resina, poi scaglie cristalline impure, e da ultimo scaglie cristalline bianche. Queste due ultime porzioni vennero raccolte separatamente e ricristallizzate

dall'acqua, che scioglie meno la resina. Furono poi ricristallizzate, lasciandone evaporare lentamente una soluzione alcoolica: allora il punto di fusione è costante a 150° (non corretto).

Questa sostanza è pochissimo solubile in acqua fredda, più nella calda, da cui si separa in fogliette di un bianco argentino, poco solubile nel solfuro di carbonio, solubile nella benzina, solubilissima a freddo nell'alcole, etere ed acido acetico da cui si può avere in grandi cristalli tabulari.

Questi cristalli, lasciati per varî mesi nell'essiccatore al riparo della luce, si mantengono inalterati. Scaldandoli all'aria al dissopra del punto di fusione si scompongono senza volatilizzarsi, ma nel vuoto sublimano lentamente ed inalterati fra 170°-180°. Colla prova di Liebermann (Ann. Chem. und Pharm. 169, 237) mostrano di contenere ossidrili.

Sono vivamente ossidati dall'acido nitrico concentrato. Contengono solfo e non cloro.

Gr. 0,2038 di sostanza ossidati in tubo chiuso con acido nitrico diedero gr. 0,2177 di $BaSO_4$.

Gr. 0,2038 di sostanza bruciati con cromato di piombo diedero gr. 0,4860 di CO_2 e gr. 0,0813 di H_2O.

Da questi dati si calcola una fôrmola $(C_6H_4OH)_2S$ che richiede

C %	66,05	mentre l'esperienza dà C %	66,17
H «	4,58	H «	4,50
S «	14,67	S «	14,66
O «	14,67		

Derivati metallici.

Questa sostanza avendo il comportamento di un fenol cercai di prepararne dei derivati metallici. Sciogliendone una certa quantità nel calcolato di idrato di potassio in soluzione acquosa, ed evaporando nel vuoto, si ottengono delle croste giallo sporche, mentre il prodotto si altera in gran parte. Non essendo questo prodotto analizzabile, preparai il fenato baritico, ottenendolo in forma di croste cristalline giallo verdi, che dovetti analizzare senza determinare l'acqua di cristallizzazione, nè purificarle, per la loro alterabilità specialmente a caldo.

Contengono Ba % 32,93 invece di Ba % 38,81.

Da esse separando il bario con un acido, riottenni la sostanza primitiva, che ricristallizzata mostrava il proprio punto di fusione e le altre sue proprietà.

Acetilderivato.

Siccome in questo caso la differenza di composizione fra un mono ed un biacetilderivato è superiore agli errori dell'analisi organica, allo scopo di determinare il numero degli ossidrili del nuovo fenol, ne preparai l'acetilderivato, scaldandolo a ricadere con anidride acetica ed acetato sodico fuso. Diluendo poi con acqua, ebbi un precipitato cristallino, che lavato, seccato e cristallizzato dall'alcole, fondeva a 92°-94° (non corretto).

Gr. 0,5135 di sostanza ossidati in tubo chiuso con acido nitrico diedero gr. 0,4068 di $BaSO_4$.

Gr. 0,2459 di sostanza bruciati con cromato di piombo diedero gr. 0,5742 di CO_2 e gr. 0,0999 di H_2O.

	calcolato per $C_{12}H_8O_2S(C_2H_3O)_2$	calcolato per $C_{12}H_8O_2S(C_2H_3O)$	trovato
C %	63,57	64,61	63,68
H «	4,68	4,61	4,51
O «	21,19	18,46	
S «	10,59	12,30	10,87

Questo acetilderivato, bollito con acqua per un'ora, non si altera totalmente, poichè seccato fonde a 84°-86°. Si scompone facilmente bollendolo con potassa caustica diluita. Dalla soluzione l'anidride carbonica precipita la sostanza primitiva p. f. 149°-150°.

Il nuovo fenol non dando composti col mercurio ed essendo molto stabile all'aria, lascia credere che non contenga solfidrile, perchè i mercaptani aromatici sono spontaneamente ossidabili, e danno mercaptidi mercuriali. L'analisi dell'acetilderivato non lascia dubbio sul numero degli ossidrili del nuovo fenol, per cui non resta per esso che una sola formola possibile e cioè:

$$S\begin{cases}C_6H_4OH\\ C_6H_4OH\end{cases},$$

rimandando a più tardi lo studio delle isomerie di posizione. Questo corpo è un *diossitiobenzol*, che chiamerei tiodifenol nel senso di tioanilina, se non fosse invalso l'uso di chiamare tiofenol il fenilmercaptano. Dalla sua struttura appare possibile ottenerlo (od un suo isomero) dalla tioanilina di Merz e Weith (Berl. Ber. IV, 384) e difatto il sig. Krafft (Berl. Ber. VII, 1164) descrive un ossitiobenzol ottenuto decomponendo con acqua il solfato di diazo-

tiobenzol che fonde a 143°-144°, che potrebbe essere identico a quello da me ottenuto (1).

Sembra inoltre possibile che per ossidazione, in condizioni opportune, si debba ottenere da esso un prodotto identico od isomero alla ossisolfobenzide di Annaheim (Berl. Ber. VI, 1306).

I prodotti che si formano nella reazione fra bicloruro di solfo e fenol sono diossitiobenzolo ed acido cloridrico (2): essa può dunque simboleggiarsi così:

$$2(C_6H_5OH) + SCl_2 = S(C_6H_4OH)_2 + 2(HCl).$$

Ma esperienze apposite mi hanno dimostrato che l'acetilfenol non reagisce più sul bicloruro di solfo, (il protocloruro di solfo neppure a 138°) e che quindi l'eliminazione di idrogene non si fa dal nucleo benzolico, ma dall'ossidrile fenico.

Questo non appare dalla precedente equazione, che rappresenta solo i prodotti iniziali e finali.

Il modo più semplice di spiegare questo fatto sta nell'ammettere che in una prima fase della reazione l'idrogene dell'ossidrile fenico si unisca al cloro del bicloruro di solfo, eliminandosi acido cloridrico, e si formi l'etere fenico dell'acido idrosolforoso, composto poco stabile, così:

$$\text{I.} \qquad \frac{C_6H_5OH}{C_6H_5OH} + \begin{matrix} Cl \\ Cl \end{matrix}{>}S = \begin{matrix} C_6H_5-O \\ C_6H_5-O \end{matrix}{>}S + 2(HCl)$$

e che immediatamente dopo la molecola prenda un assetto più stabile, formandosi il diossitiobenzolo:

$$\text{II.} \qquad \begin{matrix} C_6H_5-O \\ C_6H_5-O \end{matrix}{>}S = S{<}\begin{matrix} C_6H_4OH \\ C_6H_4OH \end{matrix}$$

(1) Non avendo più il sig. Krafft dal 1874 accennato a continuare lo studio di questo fenol, ed avendolo io ottenuto per tutt'altra reazione, mi credo in diritto di continuarne lo studio.

(2) In questa equazione non si tiene conto della resina che si forma sempre in quantità più o meno forte, a seconda che la temperatura delle soluzione è stata mantenuta meno o più bassa, e che si precipita per la prima dalla soluzione alcalina del prodotto greggio per azione dell'anidride carbonica.

Essa è prodotta da una azione secondaria, e probabilmente dal protocloruro, formatosi per dissociazione del bicloruro, nell'inevitabile riscaldamento dei liquidi.
Trattata con idrogene nascente, sviluppa idrogene solforato, e si converte in gran parte in diossitiobenzolo. Probabilmente è un diossiditiobenzolo. Non sono ancora riescito a metterla in stato analizzabile.

per mezzo di una trasposizione di atomi, di cui non sono rari gli esempî.

E. Baumann (Berl. Ber. 1878, 1907) ha trovato che scaldando convenientemente il solfato fenol potassico

$$SO_2\begin{cases} OC_6H_5 \\ OK \end{cases}$$

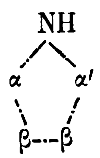
esso si trasforma nel solfonato più stabile

$$C_6H_4\begin{cases} SO_2OK \\ OH \end{cases}$$ »

Studi sulla costituzione di alcuni derivati del pirrolo;

nota di G. CIAMICIAN e P. SILBER.

In una nota pubblicata l'estate scorso (1), abbiamo tentato di determinare la costituzione di alcuni derivati bisostituiti del pirrolo e siamo riusciti a dimostrare che nel diacetilpirrolo, nell'acido acetilcarbopirrolico e nei loro derivati, i due radicali sono disposti simmetricamente in rispetto all'azoto. Per stabilire definitivamente la costituzione di queste sostanze è ancora necessario di decidere se a questi composti spetti la posizione $\alpha\alpha''$ o la posizione $\beta\beta'$



Noi abbiamo già allora fatto osservare che la posizione $\alpha\alpha'$ era la più probabile, perchè l'acido carbopirrolico di Schwanert è probabilmente un derivato della serie α, ma non abbiamo potuto provarlo sufficientemente. Le esperienze a cui accenneremo nella presente nota confermano questa supposizione.

(1) Rendiconti della R. Accademia dei Lincei 1886, e Gazz. Ch. XVI, pag. 373.

È noto che il pirrolo ed i suo derivati si trasformano facilmente per azione degli alogeni in soluzione alcalina, in derivati alogenati dell' imide maleica; ora noi abbiamo trovato che molti derivati del pirrolo, bromurati, danno l'imide bibromomaleica anche per ossidazione con l'acido nitrico. Se si può ammettere che in queste ossidazioni, che avvengono sempre facilmente a temperature basse, non abbian luogo delle trasposizioni intramolecolari, è chiaro che non si potrà ottenere l'imide bibromomaleica che da quei composti che contengono due atomi di bromo nella posizione β; in altri termini, quei derivati del pirrolo, che dopo essere stati bromurati completamente, danno per ossidazione con l'acido nitrico l'imide bibromomaleica, sono sostanze appartenenti alla serie α.

Noi abbiamo ottenuto finora l'imide bibromomaleica dalle seguenti sostanze, per ossidazione con acido nitrico:

Tribromo-acetilpirrolo $C_4Br_3(\overset{\alpha}{C}OCH_3)NH$ (dal Pirrilmetilchetone).

Etere metilico dell'acido tribromo-carbopirolico $C_4Br_3(\overset{\alpha}{C}OOCH_3)NH$ (dall'acido carbopirrolico di Schwanert).

Bibromoacetilmetilpirrolo $(C_4Br_2(\overset{\alpha}{C}OCH_3(\overset{\alpha}{C}H_3)NH)$ (dal metilpirrilmetilchetone) (1).

Bibromodiacetilpirrolo $(C_4Br_2(\overset{\alpha}{C}OCH_3)_2NH)$ (dal pirrilendimetildichetone).

Queste sostanze contengon dunque tutte l'acetile, il metile o il carboossile nella posizione α.

Nel pirrilendimetildichetone abbiamo potuto seguire la trasformazione in imide bibromomaleica in tutte le sue fasi. Sciogliendo il composto bibromurato nell'acido nitrico fumante ($d=1,52$) e scaldando a b. si ottiene subito l'imide bibromomaleica; facendo invece l'operazione a temperatura ordinaria, si ottiene per precipitazione con acqua un *bibromomononitroacetilpirrolo* $(C_4\overset{\beta}{B}r_2(\overset{\alpha}{N}O_2)$ $\overset{\alpha}{C}OCH_3NH)$, in forma di aghetti sottili che fondono a 206°. Questo composto sciolto alla temperatura di — 18°, in un miscuglio di acido nitrico della densità suddetta e di acido solforico concentrato, dà per precipitazione con acqua un *bibromodinitropirrolo* $C_4\overset{\beta}{B}r_2(\overset{\alpha}{N}O_2)_2NH)$, il quale a sua volta, se la temperatura è un poco

(1) Vedi. G. Ciamician e P. Silber, *Sull'azione dell'anidride acetica sull'omopirrolo.* Rendiconti 1886, p. 333 e Gaz. Chim. XVI, 352.

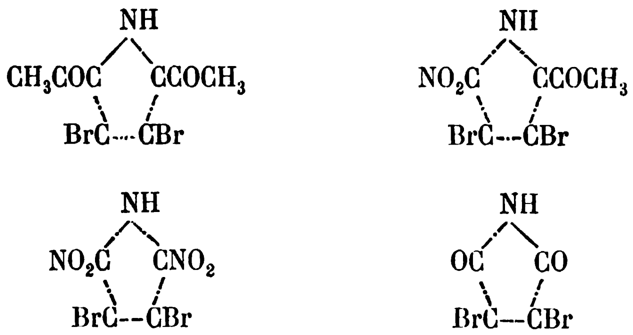
più elevata (temperatura ordinaria), si trasforma in bibromomaleinimide.

Noi crediamo che questa serie di reazioni successive non si possa altrimenti spiegare, che ammettendo la diretta sostituzione del residuo dell' acido nitrico all' acetile; la trasformazione netta del bibromodinitropirrolo in bibromomaleinimide, potrebbe forse avvenire secondo l'equazione:

$$C_4Br_2(NO_2)_2NH = 2NO + C_4Br_2O_2NH,$$

che non mancheremo di sottoporre ad una prova sperimentale.

Queste reazioni sarebbero da rappresentarsi con le seguenti formole:



Noi daremo una descrizione più dettagliata delle reazioni qui accennate, quando saranno condotti a termine questi studi. In seguito alle esperienze di cui abbiamo parlato in questa nota, noi tenteremo di determinare la costituzione della maggior parte dei derivati del pirrolo, ed a questo scopo abbiamo rivolto la nostra attenzione anche ai nitrocomposti, che abbiamo descritto in questi ultimi anni bromurando queste sostanze e comparando i prodotti che si formano, con quelli ottenuti per la via ora descritta, speriamo di poter determinare il luogo chimico dei residui nitrici. Per ultimo vogliamo ancora aggiungere che si ottengono dei nitrocomposti anche dal tetrabromo- e tetraiodopirrolo, trattando queste sostanze con acido nitroso.

Azione del bicloruro di solfo sul fenol;

nota II di G. TASSINARI.

In una precedente comunicazione (1) ho accennato alla porsibilità che il diossitiobenzolo p. f. 150° (uno dei sei isomeri possibili per un corpo della formola $B-C_6H_4-A-C_6H_4-B$ in cui A e B rappresentano atomi, o radicali di natura fra loro diversa) si trasformino per ossidazione nella ossisolfobenzide di Annaheim (Annalen d. Chem. und. Pharm. 172, p. 28) od almeno in un suo isomero, e questa previsione è stata confermata.

È noto che i fenoli male si prestano alla ossidazione di catene laterali, e che molto meglio convengono i loro eteri solforici ed i loro acetil-derivati.

L'ossidazione del diossitiobenzolo in soluzione acida ed alcalina conduce a prodotti di cui mi riservo lo studio, ma non va nel senso desiderato.

Raggiunsi lo scopo aggiungendo ad una soluzione calda di diacetil-diossitiobenzolo in acido acetico glaciale un leggiero eccesso di permanganato potassico a piccole porzioni per volta, scolorando poi la soluzione e versandola in molt' acqua. Ottenni un precipitato bianchissimo cristallino, che cristallizzato dall' acido acetico, fondeva costantemente a 163-165° (App. di Roth):

gr. 0,3120 di sostanza, bruciati con cromato di piombo, diedero gr. 0,6532 di CO_2 e gr. 0,1235 di H_2O.

gr. 0,4066 di sostanza ossidata in tubo chiuso con acido nitrico, diedero gr. 0,2842 di $BaSO_4$.

calcolato per $2(C_6H_4OC_2H_3O)SO_2$		trovato	
C %	57,48	C %	57,09
H »	4,19	H »	4,39
S »	9,58	S »	9,59

Non trovando nella meroria di Annaheim (l.c.) nè in quelle susseguenti (Berliner Berichte VII 1306, VII 1059, IX 660, 1148) alcun cenno di un acetilderivato della ossisolfobenzide, ne acetilai con ani-

(1) Rendiconti della R. Accademia dei Lincei, 1886 Vol. II, 1° semestre, p. 639.

dride acetica ed acetato di sodio, per poterne paragonare le proprietà con quelle del composto da me ottenuto.

Trovai che l'aspetto, la solubilità, il punto di fusione, ed il modo di comportarsi con acido nitrico, erano identici nei due composti (S % calcolato 9,55, trovato 9,62).

Ad ulteriore conferma di questi risultati eliminai gli acetili dal prodotto di ossidazione del diacetildiossitiobenzolo con soluzione di idrato potassico, trattai la soluzione con anidride carbonica, ed ottenni un prodotto, che cristallizzato dall'acqua, fondeva a 240-241° decomponendosi parzialmente prima.

Contiene S % 12,30 invece di S % 12,80 calcolato. La ossisolfobenzide da me preparata fondeva similmente a 240-241°, mentre Annaheim ne trova il punto di fusione a 239°.

Con ciò viene dimostrato quanto affermavo in altra nota circa la struttura del diossitiobenzolo, e che la ossisolfobenzide ne è il solfone.

La posizione relativa dei sostituenti l' idrogeno nel gruppo benzolico deve dunque essere la stessa nei due composti.

Annaheim ritiene (l.c.) che i due ossidrili della ossisolfobenzide siano equivalenti, perchè si lasciano sostituire contemporaneamente da radicali alcoolici ed opposti, perchè la ossisolfobenzide, scaldata a 180-190° con acido solforico, dà dell'acido parafenolsolforico, secondo l'equazione:

$$\left.\begin{matrix}C_6H_4OH\\C_6H_4OH\end{matrix}\right\}SO_2 + H_2SO_4 = 2\left(C_6H_4{}^{OH}_{SO_3}H\right)$$

Il diossitiobenzolo p. f. 150° sarebbe perciò un diparaderivato.

AZIONE DEL BICLORURO DI SOLFO SOPRA FENOLI SOSTITUITI

Azione del bicloruro di solfo sul parabromofenol. Dopo avere inutilmente tentato varie vie per determinare con reazioni piane il luogo chimico nel diossitiobenzolo già conosciuto, ho cercato di ottenerne altri di costituzione determinata, facendo agire bicloruro di solfo sopra fenoli sostituiti. Infatti dal parabromofenol trattato come pel fenol, poi sostituito il bromo coll'idrogene, non può aversi che un di-meta od un di-ortoderivato, ammettendo che la reazione vada in modo simmetrico pei due nuclei benzolici.

Il parabromofenol preparato secondo H. Hübner (Berliner Berichte VI, 170) fu fatto reagire con bicloruro di solfo in soluzione nel solfuro di carbonio fortemente raffreddato. Già dopo poco tempo

parte del prodotto si separava in forma solida alle pareti del recipiente. Distillando poi a riprese il solfuro di carbonio, e raffreddando ogni volta, si ottennero altre porzioni di prodotto, che furono estratte separatamente con benzina commerciale (fraz. 65-75°) la quale scioglie abbastanza la resina e poco il prodotto. Quest'ultimo ancora giallino, fu sciolto in alcole, poi precipitato con acqua frazionatamente, con che si separarono prima delle parti gialle, e da ultimo il prodotto scolorato. Le varie frazioni fondono costantemente a 175-176°, per cui sono costituite da un prodotto unico:

calcolato per $S(C_6H_3BrOH)_2$	trovato
Br % 42,55	Br % 42,84

Sciogliendone in potassa caustica, e riscaldandone la soluzione per varie ore con polvere di zinco, quindi acidulando con acido solforico, si separano dei fiocchi bianchi, i quali non contengono più bromo. Precipitandone con acqua la soluzione alcoolica, si separano delle fogliette bianche di splendore madreperlaceo, che sono un nuovo diossitiobenzolo. Esso è solubilissimo in potassa caustica, dà la reazione bleu con cloruro ferrico, e riscaldandolo in apparecchio vuoto d'aria, distilla quando la temperatura del bagno è 165-175°.

Fonde a 128-129°.

Gr. 0,3802 di sostanza diedero gr. 0,9177 di CO_2 e gr. 0,1548 di H_2O, bruciati con cromato di piombo.

Gr. 0,1872 di sostanza diedero in tubo chiuso con acido nitrico gr. 0,2009 di $BaSO_4$.

calcolato per $2(C_6H_4OH)S$		trovato	
C %	66,15	C %	65,82
H »	4,58	H »	4,52
S »	14,67	S »	14,73

Azione dei cloruri di solfo sul triclorofenol. Per considerazioni analoghe a quelle di cui sopra, dal triclorofenol (OH . 1 . 3 . 5.) dovevo ottenere un di-meta derivato, ed avrei potuto fissare con molta probabilità il luogo chimico negli altri due diossitiobenzoli da me descritti. Ma il triclorofenol non reagisce coi cloruri di solfo in modo analogo a quello osservato pel fenol. Si formano resine da cui non estrassi alcun prodotto definito.

Anche i nitrofenoli si comportano in modo simile, cosa che può attribuirsi all'influenza dei sostituenti negativi, dai quali è esaltata la funzione acida dell'ossidrile fenico.

Paradiossidimetiltiobenzol

Ottenuto mescolando soluzioni di paracresol (2 mol.) e bicloruro di solfo (1 mol.) in solfuro di carbonio raffreddate a 0°. La reazione non è violenta. Il prodotto rimane sciolto: distillando il solvente per $^1/_5$ e lasciando evaporare spontaneamente il resto, si ottiene cristallizzato. Non ho ottenuto un prodotto affatto esente di resina, se non distillandolo nel vuoto (temp. del bagno d'olio 190-195°) allora fonde a 117-118° in un liquido perfettamente incoloro.

calcolato per $2(C_6H_3CH_3OH)S$		trovato	
C %	68,29	C %	68,17
H »	5,69	H »	5,78
S »	13,00	S »	13,04

Ortodiossidimetiltiobenzol

Come il precedente dall'ortocresol. La reazione è molto violenta e le soluzioni furono raffreddate con sale e neve. Il prodotto cristallizza alle pareti del vaso. In soluzione si resinifica molto facilmente. Estremamente solubile in alcole freddo. Poco solubile a caldo nell'acqua come il suo isomero. Distilla nel vuoto con parziale decomposizione, essendo la temperatura del bagno 210-215°.

Il prodotto che ho ottenuto, di non assoluta purezza, fonde a 123-124°:

calcolato per $2(C_6H_3CH_3OH)S$		trovato	
C %	68,29	C %	68,00
H »	5,69	H »	5,78
S »	13,00	S »	12,75

Parametilpropildiossitiobenzol.

Come i precedenti, dal timol. La reazione è quasi violenta come pel fenol; il prodotto si separa cristallino alle pareti del recipiente; rimangono disciolte piccole quantità di resina. Si cristallizza dal toluol. Fonde a 152-153°:

calcolato per $2(C_6H_2CH_3C_3H_7OH)S$		trovato		2ª
C %	72,72	C %	72,66	—
H »	7,87	H »	7,80	—
S »	9,69	S »	9,39	9,80

β-diossitionaftalina

Come i precedenti, sospendendo del β-naftol, di recente preparato, nel solfuro di carbonio. La reazione va letamente. Per purificare il prodotto che rimane indisciolto lo si lava con solfuro di carbonio finchè diventa bianchissimo. Trattandolo a caldo coi solventi più comuni, nei quali è pochissimo solubile, si altera facilmente.

Fonde a 214-215° in un liquido giallo scuro, ma comincia a decomporsi già da 190°

La ditta Dahl et C. in Barmen (Berliner Berichte Refer. u. Pat. XIX, 634) solforando il β-naftol col metodo di Merz e Weith (Berliner Berichte IV, 393) ha preparato recentemente un corpo che fonde a 214° probabilmente identico alla β- di ossitionaftalina:

calcolato per $2(C_{10}H_6OH)S$		trovato	
C %	75,47	C %	75,65
H »	4,40	H »	4,68
S »	10,06	S »	10,40 (1)

α-diossitionaftalina

Trattando dell'α-naftol con bicloruro di solfo in soluzione nel solfuro di carbonio fortemente raffreddata, ha luogo una reazione violenta. Distillando il solvente rimane una sostanza gialla resinosa, da cui finora non ho ottenuto alcun prodotto definito.

Spero di poter in seguito riferire sopra derivati di questi prodotti e sulla loro struttura.

(1) Lo solfo in questo composto fu dosato col metodo di A. Bernsthsen (Annalen d. Chem. N. R. 230-231, p. 82).

Ricerche sul gruppo della canfora;

Nota II. di L. BALBIANO.

Nella Nota presentata all' Accademia dei Lincei nella seduta del 7 febbraio 1886 ho descritto un nuovo composto: la canfildifenildiidrazina

$$C_{10}H_{15}\begin{array}{l} \nearrow N_2C_6H_5.H \\ \searrow \underset{H}{N_2}{=}C_6H_5.H, \end{array}$$

ottenuto per riscaldamento a bagno maria di 1 peso molecolare di bromocanfora con 3 pesi molecolari di fenilidrazina; ho tentato in seguito di preparare questo composto nello stesso modo che dalla canfora ho preparato la canfofenilidrazina, adoperando cioè la soluzione acquosa di cloridrato di fenilidrazina in presenza di acetato sodico. Speravo di avere in tal modo una canfofenilidrazina bromurata, ma l'esperienza non corrispose all'idea; dopo un'ebollizione prolungata per 10 ore della soluzione acquosa-alcolica dei composti riottenni tutta la bromocanfora inalterata. Proseguendo il piano di ricerca indicato nella prima Nota, ho sottoposto la clorocanfora all'azione della fenilidrazina.

Sono state descritte quattro canfore monoclorurate:

1. La clorocanfora ottenuta da Gazeneuve (Bulletin de la Société chimique du Paris T. 38, p. 9; T. 39, p. 116) per clorurazione diretta della canfora sciolta in alcool.

Questa clorocanfora esiste in due modificazioni isomeriche: una cristallizzata in bei prismi duri, facilmente polverizzabile e fusibile a 83-84°; l'altra cristallizza confusamente, fonde a 100°, è più solubile nell'alcool della prima ed ha diverso potere rotatorio. Siccome questo secondo isomero si trasforma nel primo per ebollizione con soluzione alcoolica di idrato potassico, Cazeneuve ammette che si tratti di un caso d'isomeria fisica.

2. Una clorocanfora fusibile a 93-94° ben cristallizzata, ottenuta da R. Schiff e I. Puliti (Berliner Berich. T. 16, p. 887) per decomposizione pirogenica dell'acido clorocanfocarbonico. Questa clorocanfora dà coll'acido nitrico una nitroclorocanfora fusibile a 95°

analoga a quella che in identiche condizioni dà la clorocanfora di Cazeneuve fusibile a 83-84°.

3. Finalmente la clorocanfora ottenuta da Wheeler (Liebig's Annalen 146, p. 81), per azione dell'acido ipocloroso sulla canfora. Questa si differenzia dalle altre per avere il cloro facilmente sostituibile.

Ho preparato la clorocanfora secondo le indicazioni di Cazeneuve ed ho ottenuto i due isomeri da lui descritti, solo ho trovato che la clorocanfora cristallizzata in prismi duri facilmente polverizzabili fonde costantemente alla temperatura di 92-92°,5 come la clorocanfora di R. Schiff (93-94°). Ho verificato la purezza del mio preparato coll'analisi ed ho avuto i seguenti risultati.

Gr. 0,2205 sostanza CO_2 gr. 0.5171 H_2O gr. 0,1655;

Gr. 0,1501 sostanza richiesero cc. 8 soluzione normale di argento corrispondenti a gr. 0,0284 di cloro.

Da questi dati si calcola in 100 parti.

		calcolato per $C_{10}H_{15}ClO$	
C	63,96	C	64,33
H	8,29	H	8,04
Cl	18,92	Cl	19,03

Ho sottoposto il prodotto, sciogliendolo nell'alcool ad un frazionamento metodico, ed ho trovato per tutte le frazioni lo stesso punto di fusione 92-92°,5.

Inoltre anche l'isomero cristallizzato confuso, che non si può polverizzare, che sottoposto all'azione del calore comincia a rammollirsi a 94°,5 e fonde a 100°,5, e del quale verificai la purezza mediante il dosamento del cloro. (Trovato 18,71 $^0/_0$), quando è fatto bollire con idrato potassico in soluzione alcoolica dà la clorocanfora cristallizzata in prismi e fusibile a 92-92°,5.

Cloro-canfora fus. 92° e fenil-idrazina — Un peso molecolare di clorocanfora addizionato di 3 pesi molecolari di fenilidrazina vennero riscaldati a bagno maria. Dopo mezz'ora di riscaldamento il liquido si rappiglia in una massa solida cristallizzata: si continua a riscaldare per un'altra mezz'ora poi si lascia raffreddare e si tratta con etere. Rimane indisciolto il cloridrato di fenilidrazina, che ben lavato con etere si cristallizza dall'acqua.

All'analisi diede:

Gr. 0,146 sostanza richiesero cc. 10,19 di soluzione normale di argento, corrispondenti a gr. 0.0361 di cloro.

	trovato	calcolato per $C_6H_5N_2H_3HCl$
Cl	24,72	24,56

L'etere tiene in soluzione la base che si separa da una piccola quantità di fenilidrazina inalterata mediante lavamento con acido cloridrico diluitissimo, e sottoponendo alla distillazione con vapor d'acqua il residuo ottenuto dallo svaporamento dell'etere, rimane nel matraccio distillatore la base pura non volatile col vapor d'acqua. Essa presenta le proprietà della canfildifenildidrazina che ottenni dalla bromocanfora, cioè è una sostanza amorfa, colorata in giallo-rosso chiaro, insolubile nell'acqua, solubile nell'alcool, etere, e fonde alla temperatura di 55-56°.

All'analisi diede i seguenti risultati:

gr. 0,1386 sostanza gr. 0,3853 CO_2 gr. 0,106 H_2O.

Gr. 0,1718 sostanza azoto $V^{769\,mm.}_{18°}$ cc. 24,2 $V^{76}_{0°}$ cc. 23,5

corrispondenti a gr. 0,02826 di azoto.

In 100 parti:

	trovato	calcolato per $C_{22}H_{28}N_4$
C	75,75	75,86
H	8,44	8,04
N	16,45	16,09

La reazione che succede si può rappresentare coll'equazione

$$C_{10}H_{15}ClO + 3C_6H_5N_2H_3 = C_{10}H_{15}\begin{cases} N_2C_6H_5H \\ N_2C_6H_5H_2 \end{cases} + C_6H_5N_2H_3HCl,$$

ed anche in questo caso, come per la bromocanfora, le quantità di cloridrato di fenilidrazina e della base diidrazinica sono press'a poco eguali a quelle richieste dalla teoria.

Clorocanfora fusibile a 100°,5 e fenilidrazina. — Le stesse quantità molecolari di clorocanfora e fenilidrazina vennero fatte reagire a bagno maria e prolungato il riscaldamento per più di un'ora dopo la formazione del cloridrato di fenilidrazina; trattata in seguito la massa con etere rimase indisciolto il cloridrato di fenilidrazina.

La quantità di questo cloridrato corrisponde solo alla metà circa di quella prevista dalla teoria, perciò nella soluzione eterea si deve trovare fenilidrazina e clorocanfora miste alla base idrazinica. Con acido cloridrico diluitissimo si elimina la fenilidrazina quindi distillato l'etere il residuo si sottopone alla distillazione in corrente di vapore. Col vapore d'acqua viene trascinata la clorocanfora, che cristallizzata dall'alcole colle precauzioni che richiede questo composto, fonde a 100°,5 rammollendosi dapprima a 94°,5.

La base libera che rimane, residuo della distillazione a vapore, fonde a 55° ed ha i caratteri della canfildifenildiidrazina ottenuta dalla bromo e dalla clorocanfora fusibile a 92°.

All'analisi diede i risultati seguenti:

Gr. 0,2494 sostanza CO_2 gr. 0,6894 H_2O gr. 0,1894.

Ossia in 100 parti.

	trovato	calcolato per $C_{22}H_{28}N_4$
C	75,38	75,86
H	8,34	8,04

La quantità di base ottenuta corrisponde alla quantità di cloridrato di fenilidrazina separatosi e quindi fra le due clorocanfore v'ha solo divergenza nel grado di reazionabilità, perchè nelle stesse condizioni l'isomero fusibile a 92° si trasforma quasi completamente nella base diidrazinica.

Dalle esperienze descritte rimane confermato che le due canfore monoclorurate di Cazeneuve sono isomeri fisici, e che la canfora cristallizzata in prismi è identica a quella di Roberto Schiff, ottenuta dall'acido clorocanfocarbonico.

Inoltre ho dato al mio collega dott. Curci professore di materia medica un po' delle due sostanze per studiarne comparativamente l'azione sull'organismo, ed il detto professore gentilmente mi comunica che: le due clorocanfore di Cazeneuve non presentano differenze apprezzabili nell'azione.

Il prof. Curci farà oggetto di una Nota speciale l'azione di queste due clorocanfore comparativamente ad altri preparati della serie della canfora.

Ho dimostrato in seguito che l'atomo di cloro occupa nelle molecole di questi due derivati la stessa posizione che occupa il bromo nella bromocanfora, perchè tutti e tre danno la stessa canfildifenildiidrazina.

Finalmente posso concludere, che se nella molecola della canfora esiste un gruppo $\begin{matrix} \diagup \\ C{=}O \\ \diagdown \end{matrix}$ aldeidico od acetonico caratterizzato dalla formazione della canfofenilidrazina, questo gruppo si conserva nei derivati bromurati e clorurati, fatto che è rappresentato dalle formole seguenti:

canfora	bromo-canfora	clorocanfora
$C_9H_{16}{=}C{=}O$	$C_9H_{15}Br{=}C{=}O$	$C_9H_{15}Cl{=}C{=}O$

Preparerò la cloro-canfora di Wheeler e ne studierò l'azione

sulla fenilidrazina, come pure spero quanto prima di potere pubblicare il risultato dello studio sui prodotti di trasformazione della canfildifenildiidrazina.

Sulla nitrificazione;

nota dei dott. A. CELLI e F. MARINO-ZUCO (1)

Durante il corso delle nostre analisi delle acque del sottosuolo di Roma (2), avendovi generalmente ritrovato un'attiva nitrificazione, cercammo colla guida dei pregevoli lavori di Schlösing e Müntz (3), d'isolare fra i varî germi, che vegetano in quest'acque, quello nitrificante. Da principio rivolgemmo l'attenzione ad uno dei germi, che mostravasi predominare nelle acque, che contenevano abbondante quantità di nitrati, ed era rappresentato da una forma rotonda (*micrococcus cereus*). Per saggiarne l'efficacia nitrificante si mise in un liquido di coltura del Nägeli (acqua gr. 100, acetato di ammonio gr. 1, fosfato di potassio gr. 0,1 , solfato di magnesio 0,02, cloruro di calcio gr. 0,01) previamente sterilizzato in provette chiuse da ovatta. A questo modo dopo 5-8 giorni per mezzo della reazione di E. Kopp colla difenilammina osservammo costante la presenza di piccole quantità di acido nitrico. Per vedere poi se insieme all'acido nitrico vi fossero piccole quantità di ac. nitroso fu adoperata la reazione di Griess, che svela milionesimi di ac. nitroso in presenza anche di acido nitrico. Per accertare poi se, com'aveano asserito lo Schlösing e il Müntz, soltanto uno era il germe della nitrificazione, furono fatte contemporaneamente analoghe esperienze con parecchi altri germi isolati dalle stesse acque, e con nostra sorpresa vedemmo che anche questi, sebbene morfologicamente diversi dal primo e in colture purissime, tuttavia in vario grado nitrificavano. Ogni volta lo stesso liquido di col-

(1) Comunicata alla R. Accademia dei Lincei nella seduta del 6 giugno 1886.

(2) *Relazione dell'analisi chimica e bacteriologica dell'acque del sottosuolo di Roma.* Bull. della Commissione d'Igiene del Municipio di Roma. Anni 1885-86.

(3) Compt-Rend. 89, p. 891-1074.

tura, in una provetta nelle identiche condizioni delle altre, ma senza germi, non dava mai traccia di reazione.

Però con questa maniera di sperimentare anche coi più attivi germi nitrificatori non riuscimmo ad avere che piccola quantità di prodotti nitrici, e niente di prodotti nitrosi, quantunque attraverso i liquidi di coltura si facesse passare una lentissima corrente di ossigeno, completamente sterilizzato, facendolo cioè prima passare per una boccia di Woulf contenente una soluzione satura di sublimato corrosivo, poi per una seconda boccia contenente acido solforico concentrato, poi per un tubo lungo 4 metri, contenente l'una dopo l'altra ovatta, pomice solforica e potassa caustica; l'estremità di questo tubo era in fine connessa ad una boccia di Woulf contenente una soluzione di sublimato al 1 $^0/_{00}$ e quindi con una seconda boccia piena di ovatta sterilizzata. Tutti i pezzi di questo apparecchio erano stati previamente sterilizzati col sublimato.

Le colture dei varî germi, adoperate in questi liquidi nutritivi del Nägeli in quantità anche abbondante, ad onta del passaggio della corrente di ossigeno, ad onta si aggiungesse una sostanza nutritiva, come zucchero o gelatina nutritiva riconosciuta già libera di nitrati e si cambiasse l'acetato col cloruro di ammonio, pur tuttavia si depositavano al fondo della provetta; la nitrificazione si arrestava, e anche dopo alcuni mesi non s'avea una quantità di prodotti nitrici maggiore di quella che si produceva nei primi giorni.

Perciò a meglio accertare il potere nitrificatore di questi varî germi abbbiamo scelto lo stesso terreno adoperato da Schlösing e Müntz, cioè la sabbia. Questa fu lavata a caldo con acqua distillata ripetute volte per *parecchi giorni*, fino a che l'acqua di lavaggio non dava più alcuna reazione colla difenilammina. Altre volte invece di adoperare questo lunghissimo processo, fu la sabbia acidulata prima con acido cloridrico diluito, poi messa a bollire con acido cloridrico concentrato. Decantato il liquido acido, fu questa sabbia silicea parecchie volte lavata con acqua distillata e poi mescolata a carbonato di calcio purissimo ottenuto per precipitazione. Così preparata veniva poi distribuita in tubi di vetro affilati ad un'estremità, e all'altra rigonfiati a bolla, dell'altezza di 20-30 cm. della larghezza di 2-3 cm. La sterilizzazione fu fatta così: i tubi dopo riempiti di sabbia ancora bagnata e chiusi ai due estremi con ovatta, furono posti nella stufa prima ad una temperatura di 100° sino a disseccamento completo, poi a 300° per 4-6 ore. L'esperienze furono eseguite nell'inverno in laboratorio dentro una

stufa a temp. costante di 30-34 gradi e poi all'aria aperta, nell'orto botanico, anche in tempo piovoso. Come liquido da nitrificare si adoperò una soluzione di cloruro di ammonio purissimo al 1 % sterilizzato in un pallone chiuso con ovatta per mezzo di ebollizione ripetuta per 3 e 4 volte, un'ora per volta. In questo liquido, a cui talora s'aggiunse anche gelatina nutritiva che non dava reazione colla difenilammina, si facea l'emulsione di grosse quantità di colture purissime dei varî bacteri che si versavano dentro i tubi di sabbia. I bacteri adoperati furono il *micrococcus cereus*, *luteus*, *aurantiacus*, *candidus* ricavati da colture sia dell'acqua sia dell'aria, un grosso micrococco, che dà nelle gelatine una colonia polposa di un bel color roseo, un'altro micrococco che forma colonie di color canario chiaro (l'uno e l'altro coltivati dall'aria) e il *micrococcus prodigiosus*. Dopo filtrato attraverso alla sabbia, il liquido si raccoglieva in provette sterilizzate e connesse al tubo di sabbia con uno strato di ovatta, e da queste si riversava poi dentro il tubo per 3-4 giorni, 2-3 volte al giorno colla rapidità e colle cautele, che si adoperano nelle coltivazioni bacteriologiche. Contemporaneamente in un tubo di sabbia si faceva scolare nell'identiche condizioni l'acqua distillata e sterilizzata. E mentre poi questa non dava reazione colla difenilammina oppure qualche volta se n'avea una traccia appena sensibile dopo qualche ora , invece nei liquidi che scolavano dai tubi di sabbia con i diversi bacteri si aveva ogni volta una quantità notevole di reazione caratteristica. Anche qui risultò che , come già nei liquidi nutritivi, quel germe che da principio sospettammo poter essere il *bacterium nitrificans* di Schlösing e Müntz, era uno dei più attivi nitrificatori.

Durante quest'esperienze fu versata la soluzione sterilizzata di cloruro di ammonio dentro tubi di sabbia nelle stesse condizioni sopra menzionate, ma senza germi.

Or bene col liquido filtrato si ebbero ugualmente tracce di reazione. Questo fatto ci costrinse ad affrontare l'ardua questione, cioè se la nitrificazione debba essere considerata come un semplice processo chimico di ossidazione (Hoppe Seyler) (1) ovvero come un lavorio di germi viventi (Pasteur , Schlöesing e Müntz , Fodor (2) Warington (3), Wollny , Huflelmann etc. (4)). Come fu

(1) Arch. f. öffentl. Gesundheitspflege in Elsass-Lothringen. — Bd, 8 S. 15.

(2) Hygienische Untersuchungen über Luft, Boden und Wasser—Braunschweig 1882.

(3) Journal Chemical Society. Decembre 1884.

(4) Arch. f. Hygiene. 4Bd. 1 Heft. München und Leipzig 1886.

detto, ogni volta che filtrammo cloruro di ammonio in sabbia senza germi avemmo sempre, pur tuttavia, tracce di nitrificazione. Ma per eliminare alcune cause di errore aspettammo di ripetere l'esperimento all 'aria aperta, dopo e contemporaneamente una lunga pioggia e il risultato fu identico. Però ad escludere nella maniera la più certa ogni influenza di germi viventi, alla soluzione di cloruro di ammonio (1%) aggiungemmo una parte uguale di sublimato corrosivo ($1/_{500}$). La filtrazione attraverso la sabbia fu fatta pure in tempo di pioggia e nell'orto botanico; ed anche in questo modo trovammo che si producevano dei composti nitrici. L'identico esperimento fu ripetuto parecchie volte, in alcuna delle quali si adoperò per controllo un tubo di sabbia sterilizzata con cloruro di ammonio senza sublimato, e nel liquido dell'uno e dell'altro tubo si constatò uguale reazione. Ma se questa traccia di nitrificazione era prodotta dall'ossigeno incluso nella sabbia, evidentemente dovea essere maggiore in un corpo molto più poroso di questa come ad es. la spugna di platino.

Perciò fu costruito un apparecchio composto d'un tubo di vetro, come avanti fu descritto, e fu riempito invece che di sabbia, di spugna di platino; questo tubo colla parte inferiore affilata e molto allungata era connesso ad una larga provetta, mediante un tappo di gomma a due fori che pel 2° foro aveva innestato un cannello di vetro ad angolo retto e chiuso con lungo tappo di ovatta non idrofila; invece la parte superiore rigonfiata era chiusa da un tappo di gomma pure a due fori, in uno dei quali penetrava un imbuto a rubinetto a corta coda, nell'altro un tubo come il precedente piegato ad angolo retto e chiuso con ovatta non idrofila. L'imbuto a rubinetto era pure chiuso con la stessa ovatta e conteneva la soluzione di cloruro ammonico. Questo apparecchio dopo lavato con acqua distillata, veniva sterilizzato un' ora per volta, per 3-4 volte, nella stufa a vapor d'acqua; poi stando all' aria libera si riempiva nel tubo centrale con la spugna di platino ancor calda e poco prima arroventata in un crogiuolo al rosso bianco; quindi era di nuovo sterilizzato nella stufa a vapor d'acqua, e poi in giorno di pioggia portato all' aria libera, ove si apriva il rubinetto dell' imbuto in modo che il cloruro di ammonio scendesse goccia a goccia. Colle dovute cautele veniva per 3-4 volte al giorno riversato nell' imbuto il liquido che filtrava: questo, finito l' esperimento, diede colla difenilammina una reazione molto più abbondante che non si era mai avuta dai tubi di sabbia.

Nelle identiche condizioni precedenti invece del cloruro di am-

monio fu adoperata una soluzione satura di ammoniaca, preparata da due anni col metodo di Stas, e diluita in acqua distillata e sterilizzata: in questo caso si ebbero a dirittura delle quantità determinabili di acido nitrico. Per eccesso di precauzioni e sempre in tempo piovoso al cloruro di ammonio fu aggiunto a parti uguali una soluzione di sublimato corrosivo ($1/_{500}$). E così dopo questo, come dopo l'altro esperimento precedente, un grammo del liquido filtrato fu messo in coltura piatta con 10 cc. di gelatina nutritiva, dalla quale non si sviluppò nessun germe, mentre a sua volta il liquido filtrato dava una notevolissima reazione colla difenilammina. Questi esperimenti dicono adunque che nella sabbia e più anche nella spugna di platino la nitrificazione può avvenire senza intervento dei bacteri; dalla sabbia però a questo modo non se ne ottengono che tracce minime, mentre invece la medesima sabbia a cui sono aggiunti i bacteri ne dà sempre una quantità notevole. Perciò i bacteri anche non essendo condizione indispensabile della nitrificazione pure agevolano notevolmente questo processo.

Ci rimane ora ad accennare brevemente ad un'altra proprietà molto importante di alcuni germi per riguardo alla nitrificazione. Cioè non tutti i germi sono capaci di promuoverla, ma fra di loro alcuni che rammolliscono la gelatina nutritiva (*bacillus saprogenus aquatilis*, *bacillus fluidificans*, *micrococcus luteus*), quando siano versati sulla sabbia in colture liquefatte non solo non producono nitrati, ma sono invece capaci di distruggerli completamente. Questa proprietà è comune anche alle colture in gelatina dello spirillo del colera asiatico e dello spirillo del colera nostrale. Difatti in tubi di sabbia, ove altri germi hanno già prodotto notevoli quantità di acido nitrico, successivamente versando le dette colture fluidificate, il liquido, che filtra dopo 2-3 giorni, dà reazione completamente negativa. In analoga maniera dei liquidi contenenti una soluzione titolata di 1 decigrammo di nitrato di potassio filtrato attraverso sabbia, dopo aggiuntevi le colture liquefatte dei detti bacteri in 3-4 giorni finiscono col non dare più traccia di reazione colla difenilammina. Al contrario gli stessi germi che fluidificano la gelatina (*bacillus saprogenus* e *fluidificans*, *micrococcus luteus* . . . . .) presi da colture in patate, anzichè distruggere i composti nitrici ne sono invece fra i più attivi produttori.

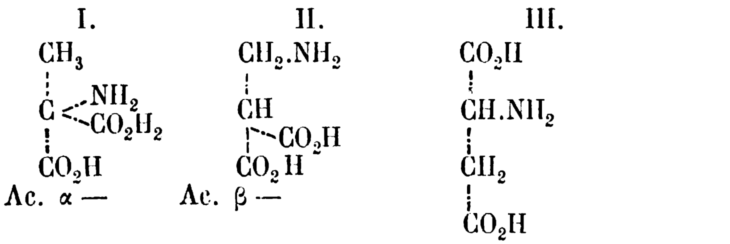
In questa nota preliminare non facciamo che accennare soltanto ai fatti osservati, essendo che stiamo continuando lo studio della nitrificazione, avvalorandolo con analisi quantitative ed estendendolo alle sue applicazioni all'igiene.

Intorno ad un nuovo acido isomero all'aspartico;

nota di G. KOERNER e A. MENOZZI.

Nell'esecuzione di un esteso lavoro di revisione e complemento delle ricerche sugli ammido-acidi della così detta serie grassa, abbiamo cercato di preparare sinteticamente il maggior numero possibile di tali sostanze di costituzione prestabilita, e ciò allo scopo di rinvenire delle leggi od almeno delle relazioni fra la loro costituzione chimica e le proprietà fisiche e chimiche di esse. E in tale occasione ci parve desiderabile di ottenere fra gli altri, nuovi ammio-acidi bibasici, dei quali come è noto , si conoscono finora pochissimi termini. Di questi, l'acido *aspartico*, scoperto da Plisson nel 1827 e poscia estesamente studiato da Liebig , da Piria , da Pasteur e da altri, è quello meglio conosciuto e di un interesse singolare pei suoi rapporti colle sostanze albuminoidi. La sua costituzione fu messa in chiaro da Kolbe che lo riconobbe come acido ammido-succinico.

Se ne conoscono oggidì due modificazioni, fisicamente isomere, cioè l'acido aspartico otticamente attivo e quello inattivo. Le teorie attuali prevedono l'esistenza di due isomeri riferibili all'acido isosuccinico, ossia metilmalonico, espressi dai primi due dei seguenti schemi, mentre il terzo indica la costituzione dell'acido aspartico ordinario:



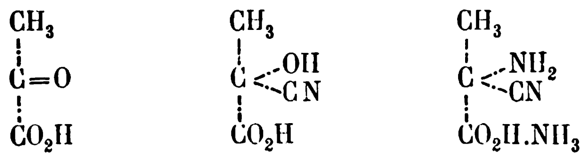
ammido-iso-succinico   Ac. ammido-succinico (aspartico)

Uno di questi, e precisamente l' acido α-ammido-isosuccinico siamo riusciti ad ottenerlo nel modo che ora descriviamo.

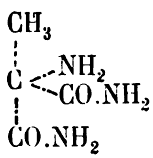
Mescolando acido piruvico colla quantità equimolecolare di acido

prussico della concentrazione del 60-70 % (1), scaldando entro bottiglie resistenti a pressione, dapprima a 30-40°, poscia fino verso i 70°, e dopo raffreddamento aggiungendo ammoniaca alcoolica nella quantità di due molecole per una di acido piruvico impiegato, e indi scaldato di nuovo per 3 o 4 ore fino a 70° circa, ottiensi dopo raffreddamento, in abbondante quantità, un prodotto cristallino in seno ad un liquido denso, appena colorato. La massa cristallina lavata con alcool e cristallizzata dall'acqua fornisce bellissimi cristalli incolori costituiti da grandi tavole a base rombica. Questo prodotto è molto solubile nell'acqua bollente (1 parte in meno di 3 p. di acqua), a freddo invece è poco solubile (1 p. richide circa 30 p. di acqua). Nell'alcool diluito è pure molto solubile a caldo, e poco a freddo; nell'alcool concentrato è pochissimo solubile. Riscaldato al tubetto si altera a 200-201°, dando un liquido nero. Secondo le analisi la composizione della sostanza è $C_4H_9N_3O_2$, come doveva prevedersi, tenendo conto del modo con cui sogliono reagire i chetoni coll'acido prussico e l'ammoniaca. Difatti dall'acido piruvico doveva aspettarsi in quelle condizioni un prodotto della costituzione rappresentata dalla formola III, esprimendo la I la struttura dell'acido piruvico, e la II quella dell'ossinitrile generato dall'azione dell'acido cianidrico sull'acido chetonico

I. II. III.



Nel mentre la composizione elementare del prodotto coincide effettivamente con quella richiesta dallo schema III, sono le sue proprietà e varii suoi modi di comportamento non bene in armonia con quella costituzione, e rendono assai più probabile una struttura differente ed espressa dallo schema seguente:



che corrisponde alla medesima composizione centesimale e che di-

(1) La reazione avviene anche con acido prussico meno concentrato, ma la rendita è in tal caso molto minore.

mostrerebbe la sostanza come ammide completa dell'α ammido-iso succinico.

Infatti mentre con idrato potassico o idrato baritico svolge rapidamente due molecole di ammoniaca per una di prodotto, con ossido di magnesio non svolge che una piccola quantità di ammoniaca. Fecendo bollire la soluzione del prodotto con nitrato d'argento, non ottiensi cianuro d'argento, come dovrebbe aspettarsi se la sostanza possedesse la costituzione indicata dal primo schema, ma solo lenta riduzione.

Da questa sostanza, dopo varii tentativi infruttuosi, abbiamo potuto ottenere l'acido α-ammido-isosuccinico. Avendola dapprima scaldata con acido cloridrico, nel modo ordinario con cui si saponificano i nitrili, non abbiamo ottenuto l'acido aspettato, sibbene da ultimo α-alanina, constatando anche prima di arrivare all'ebolizione svolgimento di anidride carbonica. Ma trattando la sostanza colla quantità voluta di idrato di bario (1 mol. di prodotto per 1 mol. di idrato di bario) e facendo bollire entro pallone connesso con refrigerante a ricadere, si ha uno svolgimento copioso di ammoniaca mentre attorno le pareti del pallone formasi un deposito cristallino costituito da aghi fini. Finito lo svolgimento dell' ammoniaca, precipitando il bario colla quantità esattamente necessaria di acido solforico, ottiensi un liquido fortemente acido da cui, se non è troppo diluito, si osserva separazione di prismi trasparenti, separazione che si può accelerare mantenendo il liquido nel vuoto su acido solforico. Se il liquido si evapora a b. m., svolge anidride carbonica, pèrde poco alla volta la reazione acida, acquista sapor dolce e deposita in ultimo α-alanina.

I cristalli che si ottengono per evaporazione a freddo sono costituiti dall'acido α-ammido-isosuccinico. La sua soluzione acquosa ha reazione fortemente acida, scompone i carbonati con effervescenza: facendola bollire avviene scomposizione svolgendo anidride carbonica. La scomposizione avviene rapidamente dapprima; da ultimo lentamente. L'acido allo stato cristallizzato scaldato per sè fino a 100° subisce alterazione appena sensibile; al disopra di 100° svolge rapidamente anidride carbonica e dà α-alanina. L'acido in discorso è pressochè insolubile nell'alcool, poco solubile nell' acqua fredda (100 parti di acqua a 16° C. sciolgono 2,36 di acido); è anidro. L'analisi ha dimostrato che esso possiede la formola empirica $C_4H_7NO_4$, che è identica a quella dell'acido aspartico. La co-

stituzione dell'acido, per la sua genesi e per le sue trasformazioni è

$$\begin{array}{l} CH_3 \\ \vdots \\ C \begin{array}{l} \cdots CO_2H \\ \cdots NH_2 \end{array}, \\ \vdots \\ CO_2H \end{array}$$

e per l'isomeria coll'acido aspartico e per la posizione del gruppo NH_2 lo chiamiamo *acido-α iso-aspartico*, od anche *acido-α-ammido-isossuccinico*, per la sua relazione coll'acido iso-succinico.

L'acido, in armonia all' ipotesi di van t' Hoff, è otticamente inattivo; furono esaminate in proposito la soluzione acquosa dell'acido, quella del sale sodico e quella del nitrato.

Come il suo isomero l'acido aspartico e come gli ammidoacidi in genere, l'acido ottenuto si unisce alle basi ed agli acidi dando dei sali che sono per la maggior parte molto ben cristallizzabili.

Di questi sali abbiamo preparato i seguenti:

Sale ammonico: $C_4H_7NO_4.NH_3$. Si può ottenere tanto saturando la soluzione acquosa dell'acido con ammoniaca, come scomponendo con carbonato ammonico il sale baritico che si ottiene dalla sostanza madre descritta più sopra saponificata con barite. In ambi i casi occorre portare la soluzione a piccolo volume concentrando a b. m. e aggiungendo tratto tratto ammoniaca o carbonato ammonico, altrimenti il sale si scinde perdendo ammoniaca ed assumendo reazione acida. Il sale si deposita per raffreddamento in aghi prismatici di splendore vitreo, molto sviluppati. Nell'acqua calda è solubilissimo, molto solubile anche nella fredda. È anidro; mantenuto su acido solforico perde lentamente ammoniaca. L'analisi ha dimostrato che è sale monoammonico dell'acido.

Sale sodico: $C_4H_6NO_4Na.H_2O$. Saturando la soluzione dell'acido con soda caustica o con carbonato e indi concentrando opportunamente, ottiensi il sale cristallizzato in aghi schiacciati, il quale si può purificare mediante ricristallizzazioni da acqua. È facilmente solubile nell'acqua, solubilissimo nella calda, 100 p. di acqua 13°,1 sciolgono 26 p. di sale. Contiene una molecola di acqua di cristallizzazione che perde su acido solforico o col riscaldamento a 100°.

Sale potassico: $C_4H_6NO_4K$. Si può ottenere come il sale sodico. Dalla soluzione acquosa concentrata si deposita in mammelloni a foggia di cavolfiori ; dal alcool diluito si separa in piccoli cristalli aghiformi, bianchi, di aspetto setaceo. È molto solubile nell'acqua a caldo, ed ancor molto a freddo.

Sale di calcio: $(C_4H_6NO_4)_2Ca$. Si può ottenere trattando la so-

tuzione convenientemente diluita del sale ammoniaco con soluzione di cloruro di calcio a freddo. Il sale si deposita così lentamente, sotto forma di piccoli prismi lucenti. È poco solubile nell' acqua tanto a freddo quanto a caldo, 100 p. di acqua a 18° sciolgono 1,056 di sale; nell'acqua bollente è di poco più solubile.

Sale di bario $(C_4H_6NO_4)_2Ba\ 2H_2O$. Abbiamo preparato questo sale saturando la soluzione dell'acido con carbonato di bario. Dalla soluzione opportunamente concentrata il sale si deposita in piccoli aghi riuniti a fiocchi. É discretamente solubile nell' acqua calda, meno nell'acqua fredda. 100 p. di acqua a 10° sciolgono 4,72 di sale. Contiene due molecole di acqua di cristallizzazione che perde lentamente su acido solforico, rapidamente a 100°.

Sale di cadmio: $(C_4H_6NO_4)_2Cd$. Fu preparato per doppia scomposizione con soluzione di sale ammonico, opportunamente diluita, e soluzione di cloruro di cadmio a freddo. Il sale si deposita così lentamente (a caldo precipita tosto), in prismi piccoli, anidri poco solubili nell'acqua bollente pochissimo nell'acqua fredda. 100 p. di acqua a 16°,5 sciolgono 0,33 di sale.

Sale di piombo. Con soluzione di sale potassico e nitrato di piombo si ottiene il sale in cristalli aghiformi.

Sale di rame $(C_4H_6NO_4)Cu.H_2O$. Trattando la soluzione dell'acido con carbonato di rame in eccesso si ottiene un liquido di colore bleu, che deposita dopo qualche tempo degli aghi finissimi riuniti in mammelloni, che costituiscono il sale neutro di rame, poco solubile nell'acqua, contiene una molecola di acqua di cristallizzazione che perde a 100°.

Sale d'argento $C_4H_6NO_4Ag$. Se la soluzione del sale ammonico si tratta con nitrato di argento si ha un precipitato fioccoso, bianco, che si può lavare con acqua fredda. Esso è il sale monoargentico dell'acido. Nell'acqua calda è molto solubile, e per raffreddamento si deposita in aghi bianchi ben sviluppati. Col riscaldamento, ed alla luce si altera, annerendo.

Dei sali cogli acidi, che sono altrettanti caratteristici di quelli colle basi, ma che si distinguono per la grande solubilità, abbiamo preparato il cloridrato, il solfato ed il nitrato.

Il *Cloridrato*, preparato coll' amido-acido e acido cloridrico a freddo, si deposita in grandi tavole prismatiche trasparenti. È igroscopico.

Il *solfato*, ottenuto in modo analogo al cloridrato si deposita pure in grossi prismi a base rombica.

Il *nitrato* è pure ben cristallizzabile alquanto meno solubile del

cloridrato e del solfato. Si presenta in prismi allungati, trasparenti.

Abbiamo sottoposto il nuovo acido al trattamento con ioduro di metile in presenza di potassa , ed abbiamo constatato che con tale reazione si comporta diversamente dall'acido aspartico. Perchè mentre quest' ultimo come abbiamo dimostrato anni fa , dà acido fumarico, scindendosi nella reazione stessa l'alcaloide formatosi, il nuovo acido invece dà un prodotto stabile che è ioduro e sale potassico dell'acido trimetilato, un prodotto che è igroscopico, molto solubile nell'alcool a caldo, poco a freddo. Da questo ioduro abbiamo preperato il cloruro, per doppia scomposizione con cloruro d'argento, e dal cloruro abbiamo preparato il cloroaurato , che si ottiene come precipitato giallo insolubile nell'acqua , solubile nell'acido cloridrico e da questo solvente cristallizzabile. L'analisi di questo sale ha dimostrato che ha la composizione

$$C_4H_5N(CH_3)_3ClO_4.AuCl_3$$

ed è quindi il sale d'oro della betaina del nostro acido.

Ci riserviamo di preparare gli eteri dell'acido descritto. E dall'etere monometilico o monoetilico speriamo di ottenere una nuova sostanza isomera dell'asparagina. Come pure vogliamo continuare lo studio delle trasformazioni della sostanza prima, ottenuta dalla reazione dell'acido piruvico con acido cianidrico e ammoniaca.

Su alcuni solfoacidi della Stricnina;

nota di I. GUARESCHI

Nelle loro recentissime ricerche intorno alla stricnina i signori Loebisch e Scoop (1) fanno cenno di un acido monosolfostricnico. Questo lavoro sulla stricnina mi ricorda qualche tentativo che io ho fatto nel 1881 allo scopo di ottenere dei solfoacidi da questo alcaloide che poi intendevo di ossidare mediante il permanganato potassico. Riguardo a questi miei tentativi non ho sino ad ora pubblicato che una breve nota, contenuta nell'art. *Stricnina* del vol. III, pag. 714 del *Suppl.* e *Compl.* all'Enciclopedia chimica, terminato nel 1881.

(1) *Monatsh. f. Chemie* Vol. VI, pag. 846.

Ora trascrivo tale nota, perchè senza dubbio non è conosciuta dai signori Loebisch e Scoop.

« Scaldando la stricnina a 120-130° con tre o quattro volte il suo peso di acido solforico concentrato si discioglie dando un liquido appena bruno, il quale diluito con acqua non precipita più colla potassa, ma precipita invece cogli acidi previa neutralizzazione con carbonato sodico. Si ottiene così un monosolfoacido $C_{21}H_{23}(SO_3H)N_2O_3$. Neutralizzando il prodotto della reazione con carbonato baritico si ottiene il *sale baritico* $[C_{21}H_{23}(SO_3)N_2O_3]_2Ba + 7H_2O$ (Guareschi, *Ricerche inedite*).

Trattando la stricnina con acido solforico fumante sviluppa molto calore, si scioglie ed il liquido imbrunisce. Si scalda a bagno maria per un'ora. Neutralizzando il prodotto con carbonato baritico si ottiene il *sale baritico* $C_{21}H_{22}N_2O_3(SO_3)_2Ba$ ».

In questa nota darò alcuni appunti più particolareggiati intorno agli acidi solfostricnici allora ottenuti.

Acido monosolfostricnico. — 1 p. di stricnina pura, in polvere, si scalda a 120-135° per 3 a 4 ore con 3 a 4 volte il suo peso di acido solforico ordinario puro. Durante la miscela coll'acido si sviluppa un poco di calore. Il riscaldamento deve essere continuato fino a che il liquido diluito non precipita più coll'ammoniaca o colla potassa nè dà reazione di stricnina col bicromato. Il liquido un poco colorato in bruno fu diluito con acqua, poi neutralizzato a caldo con carbonato baritico; si filtrò a caldo e si concentrò il liquido che era di un bel color rosso fucsina. Lasciato a sè depone una polvere violetta, ma difficilmente schiarisce neanche dopo 48 ore. Raccolta la polvere violetta fu ben lavata con acqua, poi il liquido filtrato fu concentrato, filtrato di nuovo e poi precipitato con alcool. Si depose il sale baritico in polvere microcristallina che fu ridisciolta nell'acqua e di nuovo precipitata con alcool. Il precipitato ottenuto coll'alcool diede i risultati seguenti:

I. Gr. 0,6590 di sostanza disseccata a 120-130°, perdettero gr. 0,0774 di acqua, ed il residuo calcinato e trasformato in solfato baritico diede gr. 0,1458 di solfato baritico.

II. Gr. 0,6243 della polvere violetta accennata più sopra e disseccata a 110-120°, fornirono 0,1553 di solfato baritico.

Da cui:

	trovata	calcolata per: $[C_{21}H_{22}(SO_3)N_2O_2]_2Ba + 7H_2O$
H_2O p. 100	11,74	11.6

	trovato I	trovato II	calcolato per: $[C_{21}H_{21}(SO_3)N_2O_2]_2Ba$	o $[C_{21}H_{23}(SO_3)N_2O_3]_2Ba$
Ba %	14.73	14.62	14.20	13.74

Farò osservare che in altre preparazioni ho trovato quantità diverse di acqua, in una esperienza la polvere violetta accennata più sopra, seccata bene all'aria, mi diede il 22.3 p. 100 di acqua.

Ottenni il solfoacido libero nel modo seguente: La soluzione di 1 p. di stricnina in polvere, in 3 a 4 volte il suo peso di acido solforico ordinario, fu scaldata a 130° fino a che non dava più le reazioni della stricnina col bicromato. Neutralizzando a poco a poco con carbonato potassico si ebbe un precipitato giallo che fu raccolto e lavato. Il liquido neutro filtrato fu precipitato con acido solforico diluito e raccolto il precipitato biancastro. In altre operazioni fu trattato con carbonato di potassio il prodotto della reazione fra la stricnina e l'acido solforico fino a che si ridisciogliesse il precipitato prima ottenuto, poi il liquido fu trattato in parte con acido cloridrico, in parte con acido solforico diluito, nei due casi fu raccolto il precipitato e ben lavato. I precipitati ottenuti nelle diverse condizioni furono in parte analizzati, in parte ridisciolti nell'ammoniaca, riprecipitati con acido cloridrico e lavati con acqua ed alcool. In qualunque modo si operi la sostanza ottenuta è sempre amorfa e di colore giallastro, e non dà più le reazioni della stricnina col bicromato. Il composto in tal modo ottenuto si scioglie negli acidi diluiti e negli alcali e carbonati alcalini.

Analizzate diverse preparazioni, ottenni i risultati seguenti:

I. Gr. 0,2392 di sostanza secca a 110-115° diedero gr. 0,5165 di CO_2 e gr. 0,1307 di H_2O.

II. Gr. 0,3764 di sostanza, col metodo di Kolbe, diedero gr. 0,2065 di Ba SO_4.

III. Gr. 0,5301 di sostanza diedero 23 c.c., 9 di azoto a 16°,5 e gr. 740 mm.

IV. Gr. 0,6170 fornirono, col metodo Liebig (potassa e nitro in capsula d'argento) 0,3495 di Ba SO_4.

V. Gr. 0,418 diedero 0,2208 di Ba SO_4.

VI. Gr. 0,4750 fornirono 26c.c.,8 di N a 17° e 733mm,25.

VII. Gr. 0,2205 fornirono gr. 0,4735 di CO_2 e gr. 0,115 di H_2O.

VIII. Gr. 0,2015 di sostanza diedero gr. 0,4326 di CO_2 e gr. 0,1040 di H_2O.

Da cui:

	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII
C =	58,88	—	—	—	—	—	58,54	58,55
H =	6,10	—	—	—	—	—	5,62	5,77
S =	—	7,54	—	7,77	7,25	—	—	—
N =	—	—	6,9	—	—	6,25	—	—

	media	calcolato per: $C_{21}H_{23}(SO_3H)N_2O_3$ oppure $C_{21}H_{21}(SO_3H)N_2O_2,H_2O$
C =	58,69	58,46
H =	5,83	5,3
S =	7,52	7,42
N =	6,60	6,49

Per $C_{21}H_{21}(SO_3H)N_2O_2$ invece si calcola:

C = 61,1
H = 5,3
S = 7,76
N = 6,80

In una operazione ottenni una proporzione maggiore di carbonio.

Gr. 0,1944 di sostanza seccata a 100-115° sino a peso costante fornirono gr. 0,4240 di CO_2 e gr. 0,1050 di H_2O cioè:

C = 59,56 %
H = 5,95

I tre dosamenti precedenti del carbonio mi fecero sospettare la formola

$$C_{21}H_{23}(SO_3H)N_2O_3 \text{ ossia } C_{21}H_{21}(SO_3H)N_2O_2,H_2O$$

ma con questa formola non vanno d'accordo gli altri risultati analitici. I dosamenti dello zolfo e dell'azoto concordano meglio col solfoacido $C_{21}H_{21}(SO_3H)N_2O_2$. Anche l'analisi del sale baritico torna

meglio con questa composizione. Forse il prodotto ottenuto conteneva un poco di bisolfoacido.

Una porzione del solfoacido neutralizzata con ammoniaca diluita, poi evaporata a bagno maria, lasciò un residuo la cui soluzione neutra dà:

Col nitrato d'argento un precipitato bianco solubile in ammoniaca e nell'acido nitrico;

Col cloruro ferrico un precipitato bianco rossastro;

Col solfato di rame un precipitato bianco azzurrastro;

Col cloruro di bario un precipitato bianco;

Coll'acetato neutro di piombo un precipitato bianco;

Cogli acidi minerali un precipitato che poi si ridiscioglie nell'eccesso di reattivo.

La sostanza scaldata sopra ai 120-130° prende un bel colore violaceo azzurro ed a temperatura più alta si scompone.

L' acido monosolfostricnico riduce il permanganato potassico, ma l'ossidazione è più pronta nella soluzione alcalina. Fra i prodotti di ossidazione trovai una quantità notevole di acido ossalico, che fu separato allo stato di ossalato baritico insieme a solfato baritico, si forma anche una piccola quantità di un sale di bario che scaldato mandava vapori alcalini e odore di chinolina.

Come dissi, il composto solido o acido monosolfostricnico non dà più la reazione della stricnina col bicromato potassico ed era quindi intesessante di conoscerne l'azione fisiologica.

Il carissimo amico prof. Albertoni al quale mandai nel 1881 la sostanza per lo studio fisiologico, mi scrisse quanto segue:

L'acido solfostricnico disciolto mediante l'aiuto di carbonato sodico venne iniettato nelle vene dei cani, fino alla dose di 12 centigr. senza osservare il menomo effetto. Nelle rane esso è stato iniettato sotto la cute fino alla dose di 2 centigr. senza effetto.

Anche il fatto di non essere questa sostanza venefica mi fece credere che si trattasse di un derivato idrogenato della formola $C_{21}H_{21}(SO_3H)N_2O{}^{OH}_{OH}$ corrispondente alle idrostricnine di Gal e Ètard (1) colle quali vi è anche una certa rassomiglianza nelle proprietà.

Bisolfoacido. — 1 p. di stricnina in polvere trattata con 3 a 4 volte il suo peso di acido solforico fumante, si scioglie con colore scuro e con sviluppo di calore. Dopo scaldata la massa per un'ora

(1) *Comptes Rendus*, T. 87, p. 362.

a bagno maria fu diluita con acqua; la soluzione non precipita coll'aggiunta di potassa. Il liquido limpido colorato in bruno, fu neutralizzato con carbonato baritico a caldo; il liquido filtrato e concentrato è neutro, di color rosso fucsina, non precipita coll'acido cloridrico, nè coll'acido acetico. Concentrato ancora a bagno maria fu poi precipitato con alcool. Il precipitato dopo lavato, fu disciolto nell'acqua e di nuovo precipitato con alcool. Il prodotto così ottenuto non dà più reazione col bicromato e l'acido solforico. Analizzate diverse preparazioni furono ottenuti i risultati seguenti:

I. Gr. 2,2854 di sostanza essicata a 100-135° perdettero gr. 0,3787.

II. Gr. 0,4718 diedero gr. 0,1668 di solfato baritico.

III. Gr. 2,3836 scaldato a 100-125° perdettero gr. 0,421 di acqua.

IV. Gr. 0,8950 perdettero a 125-130° gr. 0,1515.

V. Gr. 0,7435 diedero gr. 0,2487 di solfato baritico.

VI. Gr. 0,6595 di sostanza secca a 130-135° diedero gr. 0,2290 di solfato baritico.

Da cui:

	trovata			calcolata per: $C_{21}H_{20}(SO_3)_2N_2O_2Ba + 7H_2O$
	I	II	III	
H_2O p. %	16,5	17,6	16,9	16,6

	trovato			calcolato per: $C_{21}H_{20}(SO_3)_2N_2O_2Ba$
	II	V	VI	
Ba p. %	20,75	19,62	20,4	21,7

Sale sodico. — Una parte del sale baritico sciolto in acqua calda fu precipitata con carbonato sodico; il liquido filtrato fu evaporato, acidulato con acido acetico e precipitato con alcool assoluto. Il precipitato ridisciolto in acqua fu scolorito col carbone animale; filtrata poi e concentrata la soluzione venne di nuovo precipitata con alcool assoluto.

È un sale solubilissimo nell'acqua.

Gr. 0,4744 di sostanza disseccata nel vuoto e poi scaldata a

110-115° perdette gr. 0,0826 ed il residuo fornì gr. 0,0960 di solfato sodico.

Da cui:

	trovato	calcolato per: $C_{21}H_{20}(SO_3)_2N_2O_2Na_2+6H_2O$
H_2O p. %	17,6	16,8

	trovato	calcolato per: $C_{21}H_{20}(SO_3)_2N_2O_2Na_2$
Na p. %	7,93	8,35

Sale potassico. — Il sale potassico fu preparato dal sale baritico nello stesso modo come il sale sodico. È una massa amorfa solubilissima nell'acqua.

La sostanza disseccata nel vuoto e poi scaldata a 110-130° perde

$$H_2O \quad 6{,}58\ \%$$

La sostanza secca diede:

$$K = 13{,}45\ \%$$

Per il sale $C_{21}H_{20}(SO_3K)_2N_2O_2$ si calcola:

$$K = 13{,}60\ \%$$

Con questa comunicazione non intendo, naturalmente, di entrare in questione di priorità. Mi sono permesso di dare le notizie precedentemente esposte perchè mi sembra vantaggioso per la scienza, se lo stesso concetto viene contemporaneamente svolto da due esperimentatori; come d'altra parte cresce la certezza dei risultati, se essi vengono ottenuti identici da due scienziati che lavorano indipendentemente l'uno dall'altro. Del resto non è mia intenzione di continuare queste ricerche; le quali benchè incompletissime, potranno forse un giorno servire di guida a chi volesse continuarle ed ampliarle.

Anche il fatto che i composti che si formano sono amorfi mi incoraggiò poco a continuare in queste ricerche.

Torino, R. Università, dicembre 1885.

Un nuovo omologo della sarcosina acido α metil-ammido-valerianico normale $CH_3 CH_2 CH_2 (CH, NHCH_3) CO_2H$;

nota dei Dr. A. MENOZZI e C. BELLONI (1)

In relazione ad altri lavori in corso in questo laboratorio intorno agli ammido-acidi della serie grassa, e nell'intendimento di fornire pei lavori medesimi la maggior quantità possibile di materiale, abbiamo voluto preparare nuovi termini della serie che comincia colla sarcosina od acido metil-ammido-acetico. In questa serie manca fra gli altri finora il derivato corrispondente all'acido valerianico normale. Ora abbiamo colmata questa lacuna col preparare l'acido α metil-ammido-valerianico normale, e riteniamo opportuno far conoscere le principali proprietà della nuova sostanza e quelle di alcuni suoi sali da noi preparati e studiati.

Preparazione. Siamo partiti dall'aldeide butirrica normale e l'abbiamo fatta reagire con acido prussico concentrato a quantitá equimolecolare, riscaldando dapprima a dolce calore, da ultimo fino a 100°. Poscia abbiamo aggiunta la quantità voluta di metil-ammina, riscaldando indi di nuovo poco a poco e spingendo in ultimo fino a 100°. Impiegando metil-ammina in soluzione acquosa, al termine della reazione si hanno due strati, uno acquoso sotto, ed uno oleoso sopra. L'olio soprastante è il nitrile della sostanza cercata, e questa abbiamo potuto ottenere coi soliti procedimenti, cioè trattando con acido cloridrico concentrato, poscia saponificando mediante prolungata ebollizione con acido cloridrico diluito. Finita la saponificazione abbiamo evaporato a secchezza, eliminato il cloruro ammonico, scomposto il cloridrato della sostanza con idrossido d'argento, precipitato l'argento disciolto con idrogeno solforato e poscia concentrato. Ridotto il liquido a piccolo volume, diede per raffreddamento una massa cristallina, la quale liberata dalle acque madri, e sottoposta a ripetute cristallizzazioni da alcool diluito fornì l'ammido-acido cercato allo stato di chimica purezza.

Proprietà. L'acido α metil-ammido-valerianico normale è solubilissimo nell'acqua calda, ancor molto nella fredda; facilmente so-

(1) Dagli *atti della R. Accad. de' Lincei.*

lubile nell'alcool bollente, pochissimo nell'alcool a freddo. Dalla soluzione acquosa convenientemente concentrata si separa in bellissimi aghi lunghi, splendenti; dalla soluzione alcoolica in forma di aghi schiacciati. La soluzione acquosa possiede sapore dolce. Riscaldando la sostanza sulla lamina di platino, si sublima dando fumi densi, e spandendo odore di corna bruciate. Al tubetto comincia ad alterarsi verso 110°, dando un sublimato, e la sublimazione si fa intensa verso 160°.

Cristallizzata dall'acqua o dall'alcool diluito, la sostanza contiene 1 mol. di acqua di cristallizzazione che perde su acido solforico o per il riscaldamento a 100°. Ecco i risultati ottenuti circa l'acqua di cristallizzazione:

Gr. 0,9761 di sostanza perdettero gr. 0,1175 di acqua, il che corrisponde ad acqua % = 11,90.

Teoria per $C_6H_{13}NO_2.H_2O$ = 12,08 % di acqua.

Solubilità nell'acqua:

I. Gr. 1,8214 di acqua a 10° sciolgono gr. 0,6326 di sostanza; 100 di acqua a 10° sciolgono 34,73 di sostanza.

II. Gr. 1,3024 di acqua a 10° sciolgono 0,4518; 100 di acqua a 10° sciolgono quindi 34,69.

In media 1 parte di sostanza esige 2,88 p. di acqua a 10°.

Solubilità nell'alcool:

I. Gr. 11,4134 di alcool (a 96°), alla temperatura di 13° sciolgono p. 0,3956; 100 di alcool a 13° sciolgono quindi 3,46.

II. Gr. 9,8554 di alcool (a 96°), alla temperatura di 13° sciolgono 0,3426; 100 di alcool sciolgono 3,47 di sostanza.

Analisi elementare:

Gr. 0,280 di sostanza diedero gr. 0,5625 di CO_2 e gr. 0,2563 di H_2O
gr. 0,1751 di sostanza diedero c.c. 16,8 di azoto alla temperatura di 18° e sotto la pressione di 744 mm, 2.

Dai quali risultati si ha:

trovato		calcolato per $C_6H_{13}NO_2$	
C %	54,79	C %	54,96
H »	10,17	H »	9,92
N »	10,84	N »	10,69

I sali del nuovo ammido-acido si distinguono per essere molto solubili nell'acqua, ed ancor molto solubili nell'alcool. I sali cogli acidi hanno reazione acida e possono perciò analizzarsi volumetricamente. Descriviamo il nitrato, il cloridrato, il solfato ed il sale ramico.

Nitrato $C_6H_{13}NO_2.NO_3H$. Dalla soluzione dell'ammidoacido nell'acido nitrico, impiegati nelle volute quantità, il sale si deposita in bellissimi prismi trasparenti, ben sviluppati. Non contiene acqua di cristallizzazione, si altera col riscaldamento verso 100° colorandosi in giallo; è solubilissimo nell'acqua calda, molto anche nella fredda, facilmente solubile anche nell'alcool, in ispecie a caldo. Determinando l'acido nitrico volumetricamente, trovammo: in gr. 0,6201 di sale, gr. 0,1971 di NO_3H.

Perciò NO_3H % = 31,79.
Calcolato per $C_6H_{13}NO_2.NO_3H$ = 32,47.

Cloridrato $C_6H_{13}NO_2.HCl$. Dalla soluzione debitamente concentrata il sale si separa sotto forma di aghi, anidri, solubilissimi nell'acqua calda, ed ancor molto solubili a freddo; assai solubili anche nell'alcool. Si mantiene inalterato fino a 120-25°.

Da gr. 0,586 di sale ottenemmo gr. 0,1295 di HCl e per conseguenza 22,11 di HCl %;

La teoria per $C_6H_{13}NO_2.HCl$ richiede 21,74 % di HCl.

Solfato. $(C_6H_{13}NO_2)_2.SO_4H_2$. Questo sale si separa dalla soluzione acquosa concentrata in piccoli prismi trasparenti, molto solubili nell'acqua e nell'alcool, in ispecie a caldo, anidri, che si mantengono inalterati fino a 120° circa. Per la determinazione dell'acido solforico abbiamo ottenuto: da gr. 0,1830 di sale gr. 0,04998 di H_2SO_4.

Per conseguenza SO_4H_2 % = 27,31.

Calcolato SO_4H_2 % = 27,22.

Sale di rame. $Cu(C_6H_{13}NO_2)_2.2H_2O$, Facendo bollire la soluzione acquosa dell'ammido-acido con carbonato di rame, ottiensi un liquido di color bleu, dal quale, dopo conveniente concentrazione si separano dei prismi ben sviluppati, di color bleu con riflesso viola, inalterabili all'aria. Essi costituiscono il sale ramico dell'ammido-acido con due molecole di acqua di cristallizzazione, che si perdono a 100°.

Per la solubilità di questo sale abbiamo ottenuto:

Grammi 8,999 di acqua a 18° sciolgono gr. 0,3095 di sale secco; perciò 100 p. di acqua a 18° sciolgono 3,32 di sale secco.

Per l'acqua di cristallizzazione:

Gr. 0,6429 di sale perdettero a 100° gr. 0,0602; quindi acqua % = 9,36.

Teoria per $Cu(C_6H_{13}NO_2)_2.2H_2O$ = 9,970 % di acqua.

La determinazione del rame diede: per gr. 0,3753 di sale secco, gr. 0,0934 di CuO.

Da cui si deduce Cu % = 19,79.

Calcolato per $Cu(C_6H_{13}NO_2)_2$ Cu % = 19,55.

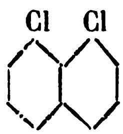
Milano—Laboratorio Chimico della R. Scuola sup. di agricoltura 6 giugno 1886.

Sulla γ dicloronaftalina e l'acido ortomonocloroftalico (1);

nota di I. GUARESCHI.

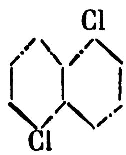
Considerando i diversi modi di formazione della γ dicloronaftalina ne segue che essa deve contenere i due atomi di cloro in due nuclei diversi ed assai probabilmente in posizione α. Potrà essere quindi:

I.



oppure

II.



Ed invero si forma: dalla α dinitronaftalina fusibile a 214-217° per l'azione del percloruro di fosforo (2); dalla α mononitronaftalina per l'azione del cloro; dall'acido cloronaftalinsolforico col percloruro di fosforo (3). Amstrong l'ottenne trattando con percloruro di fosforo il cloruro naftalinbisolforico $C_{10}H_6(SO_2Cl)_2$ fus. a 183° (4).

(1) Una brevissima nota su questo acido ho pubblicato nei *Berichte der deut. Chem. Gesell*, 1886, t. XIX, p. 134.

(2) Atteberg. *Berichte*, 1876, pag. 1187 e 1730.

(3) Ibid., pag. 316 e 726.

(4) *Bull. Soc. Chim.*, t. XXVI, p. 540.

Cléve (1) e poi Ekstrand (2) vanno più innanzi e credono assai probabile che la bicloronaftalina fusibile a 107° sia rapresentata dalla formola II, mentre la formola I spetterebbe alla bicloronaftalina fusibile a 83° ossia ζ dicloronaftalina.

Atterberg ossidando la γ bicloronaftalina con acido nitrico bollente osservò la formazione di un acido nitrocloroftalico, ma non potè ottenere un acido monocloroftalico, per cui rimase in dubbio sulla costituzione di questa bicloronaftalina (3).

Io invece ho ottenuto risultati decisivi impiegando, quale ossidante, l'acido cromico in soluzione acetica, come già adoperai per la bibromonaftalina fusibile a 82° e per le altre bicloronaftaline, come dirò in successivi lavori. Risultati questi importanti specialmente per la formazione del nuovo acido ortocloroftalico.

La γ bicloronaftalina adoperata fu preparata col metodo indicato da Atterberg (4), cioè si trattò ripetutamente la γ binitronaftalina fusibile a 214-217° con percloruro di fosforo. Ricristallizzata varie volte all' alcool dimostrò costantemente il punto di fusione 107-107,5. Atteberg trovò 107°. Aveva tutti i caratteri della γ dicloronaftalina pura.

Una parte di γ bicloronaftalina fu sciolta in 40 a 50 volte il suo peso di acido acetico glaciale e la soluzione mescolata con 3 a 3,5 parti di acido cromico sciolto in 15-20 volte il suo peso d' acido acetico glaciale. In generale impiegavo 1 gr. di bicloronaftalina in ogni operazione. Se si mette meno acido cromico resta della bicloronaftalina inalterata insieme ad un prodotto giallo che sembra un derivato chinonico. Si compie la reazione scaldando a bagno maria sino a che il liquido sia un bel verde smeraldo. Trattato il liquido con molt'acqua non si precipita quasi nulla, oppure un poco di bicloronaftalina inalterata. Il liquido verde filtrato si evapora a bagno maria, poi il residuo sciolto in acqua si evapora nuovamente sino a scacciare quasi tutto l'acido acetico libero; il che però non è necessario. Il residuo verde sciolto in acqua e filtrato, si alcalinizza con carbonato sodico e soda caustica, si fa bollire, si filtra per separare l'idrato cromico, poi si acidula con acido solforico e si estrae replicate volte con etere.

Il liquido acquoso contiene del cloro, che fu dosato. In due dosamenti ottenni:

(1) *Berichte*, 1882. p. 205.
(2) *Berichte*, 1876, IX, p. 1735.
(3) Ibid., 1885, XVIII, p. 2886.
(4) Ibid., 1877, p. 547.

I. Gr. 0,610 di bicloronaftalina, ossidata, fornirono gr. 0,655 di cloruro d'argento.

II. Gr. 1,124 di bicloronaftalina fornirono 0,864 di AgCl, ossia gr. 0,213 di cloro.

Da cui:

	I.	II.
Cl %	17,85	18,85

Per la *metà* del cloro della bicloronaftalina si dovrebbe avere:

$$Cl = 18{,}02.$$

Distillato l'etere ottenni un residuo cristallino, un poco colorato in rossastro che trattato con acqua si sciolse quasi tutto lasciando un piccolo residuo rosso fusibile verso 159°, del quale non mi sono occupato. La soluzione acquosa acida fu scolorata con carbone ed evaporata. Il nuovo acido cristallizza benissimo dall'acqua bollente nella quale è molto solubile, mentre è poco solubile a freddo.

Analizzato diede i risultati seguenti:

I. Gr. 0,2325 di sostanza disseccata a 110° diedero gr. 0,1652 di AgCl.

II. Gr. 0,3248 di sostanza disseccata a 100° fornirono gr. 0,5710 di CO_2 e gr. 0,0750 di H_2O.

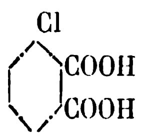
Da cui:

	I.	II.
C =	—	47,92
H =	—	2,56
Cl =	17,54	—

Per $C_6H_3Cl(COOH)_2$ si calcola:

$$C = 47{,}88$$
$$H = 2{,}44$$
$$Cl = 17{,}70$$

Stante il suo modo di formazione ed il suo punto di fusione quest'acido dev'essere senza dubbio l'acido α od ortomonocloroftalico:



L'acido ortomonocloroftalico cristallizza dall' acqua in lunghi aghi setacei, incolori; fonde a 184° in un liquido incoloro svilup-

pando bollicine e trasformandosi in anidride (1). Si scioglie facilmente nell' acqua bollente ed assai meno nell'acqua fredda.

Gr. 5,340 di soluzione acquosa satura a 14° lasciarono un residuo che disseccato a 100° pesava gr. 0,1130, cioè 100 p. d'acqua a 14° sciolgono 2,16 p. di acido, oppure 1 p. di acido si scioglie in 46 a 47 p. d'acqua a 14°. È più solubile dunque che non l'acido ftalico. Si scioglie bene nell'alcool e nell'etere.

Scaldato con fenol ed acido solforico concentrato fornisce una ftaleina che si scioglie nella potassa con bellissima colorazione violetta.

La soluzione del sale ammonico non precipita col cloruro di bario, a freddo; precipita col nitrato d'argento. Scaldando però la soluzione si precipita il sale di bario cristallizzato.

Il *sale d'argento* $C_6H_3Cl(COOAg)_2$ si ottiene precipitando la soluzione ammoniacale dell'acido con nitrato d'argento.

Analizzato, diede il risultato seguente:

Gr. 0,4368 di sostanza secca a 100° fornirono gr. 0,3055 di AgCl cioè gr. 0,2290 di Ag.

Da cui :

$$Ag\ \%\quad 52,42.$$

Per la formola $C_6H_3Cl(COOAg)_2$

$$Ag\ \%\quad 52,13.$$

È un precipitato microcristallino pochissimo solubile nell'acqua fredda, solubile nell'acqua bollente dalla quale cristallizza in piccoli aghi. È solubile nell'ammoniaca e nell'acido nitrico. Si altera difficilmente alla luce. Scaldato, fornisce un sublimato cristallino che si scioglie nell'acqua bollente con reazione acida e dalla quale cristallizza in aghi duri incolori.

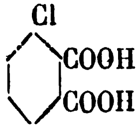
L'*anidride ortocloroftalica* sublima in aghi incolori che fondono a 124°,5-125°,5.

Non fu analizzata.

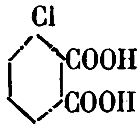
La formazione di un acido monocloroftalico dimostra in modo diretto che questa bicloronaftalina contiene i due atomi di cloro separatamente nei due nuclei ed inoltre che quest'acido è l'acido monocloroftalico α; contiene cioè il cloro in posizione *orto* rispetto

(1) I punti di fusione indicati in questo lavoro, pei corpi da me ottenuti, furono determinati con un buon termometro di Baudin.

ai carbossili; è l'*acido ortocloroftalico*, non ancora bene conosciuto, cioè :



Un acido monocloroftalico fusibile a 148° e la cui anidride fonde a 95° fu ottenuta da Alén (1) ossidando la δ e la ε dicloronaftalina fusibile a 135° e poi da Claus e Dehne (2) anche dal cloro-β-naftol. Quest'acido deve essere senza dubbio il β, cioè metacloroftalico :



essendo la ε dicloronaftalina stata preparata dall' acido β $C_{10}H_6(SO_3H)_2$ col percloruro di fosforo.

Un acido cloroftalico la cui anidride fondeva a 89° fu ottenuto da Cléve (3) ossidando con acido nitrico la η dicloronaftalina fusibile a 48°. Quest'acido però era impuro di acido nitroftalico e stante il punto di fusione della sua anidride deve essere identico a quello di Alén.

L' acido cloroftalico di Auerbach ottenuto clorurando l' acido ftalico (4) fonde a 149-150° e la sua anidride fende a 140-143° ed è considerato, anche nei trattati, come il secondo isomero. Dopo le mie ricerche riesce chiaro il comprendere che l'acido di Auerbach non deve essere un composto puro, ma una miscela dei due isomeri, quando non si voglia ammettere l'esistenza di più di *due* acidi monocloroftalici isomeri. Bisogna quindi che sia studiato più accuratamente l'acido di Aurebach.

A Brüger (5) ottenne, ossidando gli acidi cloroortotoluici $C_6H_3Cl.CH_3COOH$, due acidi monocloroftalici, uno fusibile a 130-134° e l'anidride a 95°, l'altro fusibile a 179-181° e l' anidride a 122°. Questo secondo è, assai probabilmente, identico col mio, cioè l' a-

(1) *Berichte* XIV, pag. 2830, e *Bull. Soc. Chim.* t. 36, p. 433.
(2) *Berichte,* XV, p. 319.
(3) *Bull. Soc. Chim.,* t. 28, p. 499.
(4) Fittica's *Jahresb f. Chem.*, 1880, p. 862.
(5) *Berichte d. deut. Chem. Gesell.*, 1885, p. 1759.

cido orto, ma per l'acido metà trova il punto di fusione 130-134, mentre tutti i precedenti esperimentatori hanno trovato 148°; anche A. Rée (1) trovò per l' acido β il punto di fusione a 148° e l'anidride a 96° ed egli l'ottenne con un metodo diverso, partendo dall'acido β solfoftalico. La questione delt'acido β sarebbe dunque ancora indecisa.

Ora ho ripreso lo studio della bibromonaftalina fus. a 130-131° ed ho ottenuto, per ossidazione con acido cromico, nelle identiche condizioni della γ dicloronaftalina, un *acido monobromoftalico* fusibile a 175-178° e la cui anidride fonde a 133-134°. Quest' acido è senza dubbio identico con quello già da me ottenuto ossidando la bromonitronaftalina fusibile a 122°,5; allora trovai per quest'acido il punto di fusione 174-176° e per l'anidride 132°. Questo acido deve essere l'acido α e resta così confermato il mio dubbio che l'acido monobromoftalico di Faust e Pechmann non fosse l'acido orto, ma bensì il meta (2). Sull'acido α bromoftalico darò tra poco maggiori notizie. Intanto mi piace di far osservare che in seguito all'aver io scoperto i due acidi α monocloro ed α monobromoftalico resta ben definita la costituzione dei derivati monosostituiti dell'acido ftalico.

Eccone la tabella :

	Punto di fusione.	Autori.
Acido ortocloroftalico	184°	Guareschi
Anidride	124-125°,5	Idem
Acido metacloroftalico	148° (3)	Alén
Anidride	95°	Idem
Acido ortobromoftalico	176-178°	Guareschi
Anidride	133-134°	idem
Acido metabromoftalico	138-140° (?)	Faust e Pechmann
Anidride	60-65°	Idem
Acido ortonitroftalico	212°	Laurent
Anidride	?	
Acido metanitroftalico	161°	Miller
Anidride	114°	Idem

(1) Ibid., 1885, p. 74.

(2) Mia memoria del 1883, p. 24.

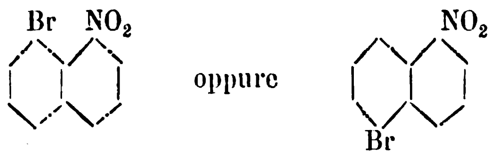
(3) A 130-134° secodo Krüger. Stante però la differenza dei punti di fusione tra l'acido e l'anidride, sembra più probabile il punto di fusione 148°.

Benchè io abbia dei dubbi sulla purezza dell' acido bromoftalico di Pechmann (l'anidride avendo un intervallo di punto di fusione troppo notevole per corpi di questa natura) pure si scorge da questa tabella una certa relazione tra i derivati orto e meta, tra gli acidi e le corrispondenti anidridi, il che non era possibile osservare coi dati imperfetti ed erronei che si avevano prima di queste mie ricerche.

Resta forse da ottenersi ancora l'acido β bromoftalico allo stato di vera purezza. Ad ogni modo non vi ha più dubbio, l'acido fusibile a 176-178° è l' acido α ossia orto e bisogna quindi correggere le formole dei derivati della naftalina che furono dedotte considerando, come si è fatto sino ad ora da tutti, l'acido bromoftalico di Faust e Pechmann, come l'acido α, mentre invece l' acido di Faust e Pechmann deve essere il β od una miscela dei due. Ad esempio la bibromoamidonaftalina fusibile a 105° di R. Meldola)*Journ. of. the Chem. Soc.*. 1885, p. 511) deve essere:



La mia bromonitronaftalina fusibile a 122°,5 deve contenere l'atomo di bromo in posizione α e quindi:



Così dicasi della bromoamidonaftalina che ne deriva.

Ora mi riserbo lo studio comparativo degli acidi bromoftalici e specialmente dell' acido α bromoftalico ottenuto da me partendo dalla nitrobromonaftalina fusibile a 122°,5 (1) dalla amidobromonaftalina fusibile a 63-64° (2) e dalla γ dibromonaftalina (e dell'α-monobromonaftalina se riuscirò ad ottenerlo), coll' acido bromoftalico ottenuto poi da R. Meldola (acido e anidride che hanno il me-

(1) Mia memoria, loc. cit., p. 22.
(2) Loc. cit. p. 26.

desimo punto di fusione del mio acido e della mia anidride) e quello che si forma dal tetrabromo-β-naftolo.

Era importante conoscere bene questi acidi per stabilire la costituzione di molti derivati α o β della naftalina.

Torino, R. Università, gennaro 1886

Reciproca trasformazione delle due asparagine rotatorie;

nota preliminare del prof. A. PIUTTI

Resulta dalla mia nota sull'asparagina dolce e destrogira, non essersi formata l'asparagina inattiva allorchè feci agire l'ammoniaca alcoolica sull'etere aspartico inattivo proveniente dall'asparagina orordinaria e sinistrogira.

Avendo però lasciato in riposo per circa tre mesi le ultime acque madri dell'operazione, si andò poco a poco formando una crosta cristallina, la quale, per ulteriore cristallizzazione, mi dette facilmente *le due specie di asparagina attiva.*

A maggiore conferma di questo inatteso resultato, eterificai 200 gr. di acido aspartico inattivo ed i due eteri mono e dialcoolici misti, privati per quanto fu possibile di acido cloridrico sottoposi all'azione dell'ammoniaca alcoolica.

Anche in questo caso il prodotto principale della reazione fu un liquido oleoso, poco solubile nell'alcool, solubilissimo nell'acqua. Aggiungendo a questa soluzione acquosa un volume uguale di alcool e dibattendo fortemente la mescolanza, si forma a poco a poco un deposito cristallino *rinchiudente le due asparagine attive.*

Tale deposito, sciolto in 20 volte il suo peso di acqua calda e fatto cristallizzare lentamente e tranquillamente in una larga cassola a fondo piano, conduce a cristalli isolati delle due asparagine attive, abbastanza grossi per permettere la loro separazione meccanica. Essi hanno le proprietà delle asparagine attive naturali e la specie destrogira mostra lo stesso sapore dolce:

Dai 200 gr. di acido aspartico inattivo ottenni 24 gr. delle asparagine mescolate e nella loro separazione quantità quasi uguali delle due specie attive. La rendita relativamente piccola (10,7 $^0/_0$) si spiega ponendo mente a ciò che soltanto l'aspartato *monoetilico*

può dare l' asparagine e che nella amidazione si formano anche altri prodotti cristallini su cui riferirò in seguito con più particolari. Perciò procurai di isolare dalla mescolanza degli eteri l'aspartato monoetilico, onde eseguire con esso solo l'amidazione.

Dopo varii tentativi infruttuosi di separazione mediante salificazione dell'aspartato monoetilico coi carbonati di bario e di piombo e coll'ossido idrato di rame, raggiunsi alla fine l'intento decomponendo coll'idrogeno solforato il sale ramico, che si depone in aghetti azzurri, aggiungendo acetato di rame al prodotto misto dell'eterificazione, neutralizzato con ammoniaca per saturare l' acido cloridrico.

L'aspartato monoetilico puro, così ottenuto, cristallizza dall'alcool in laminette madreperlacee bianchissime, fusibili con decomposizione verso 200°. La sua soluzione acquosa, anche molto concentrata, non devia il piano di polarizzazione della luce e l'inattività ottica si mantiene anche dopo ripetute cristallizzazioni.

L'aspartato monoetilico puro sciolto nell'alcool assoluto saturo di ammoniaca, dopo qualche tempo, anche alla temperatura ordinaria, fornisce un deposito cristallino costituito dalle *due asparagine rotatorie*; più prontamente questa reazione avviene scaldando a 100° in tubo chiuso per 8 o 10 ore.

Questi sperimenti dimostrano con evidenza che nessun sdoppiamento dell' acido aspartico inattivo avviene nella sua eterificazione; ma che la trasformazione e perciò la produzione di composti attivi *si effettua soltanto nell'amidazione dell'etere inattivo.*

L'acido asparacemico (proveniente dall'unione degli acidi aspartici destrogiro e sinistrogiro) e l'acido aspartico inattivo di Dessaignes (ottenuto dal malato monoammonico) fornirono lo stesso etere monoetilico inattivo che dette per l'azione dell'ammoniaca alcoolica le due asparagine rotatorie in quantità quasi uguale.

L'identità dei resultati ottenuti coi tre acidi aspartici inattivi conduce alla conclusione che tutti abbiano la costituzione dell'acido asparacem co e che perciò consistano di molecole accoppiate dei due acidi aspartici attivi. Tale conclusione trova una conferma nello studio cristallografico testè compiuto dal professore Grattarola il quale trovò per i differenti acidi inattivi la stessa forma cristallina.

È dunque chiaro che i due acidi attivi si rendono inattivi per il passaggio della metà di ognuno nell'acido di contraria rotazione. Ma se è veramente così, allora anche l' acido inattivo, preparato *dall' asparagina dolce destrogira*, deve mediante l' eterificazione e

e l'amidazione condurre ad una parziale trasformazione in ***asparagina ordinaria sinistrogira***, la quale, col metodo accennato, può dare di bel nuovo nascimento ad una certa quantità di asparagina destrogira e così di seguito.

L'esperimento fatto coll'asparagina dolce ha pienamente confermato tale previsione. L'aspartato monoetilico inattivo ottenuto potè anche in questo caso senz'altro essere trasformato nelle due asparagine rotatorie, di cui la sinistrogira era perfettamente identica alla naturale.

Insisto sull'importanza di questo resultato, perchè dopo una simile trasformazione riuscita a Junfleisch cogli acidi tartarici, è questo, se non erro, il secondo caso in cui due sostanze rotatorie correlative potevano essere a volontà trasformate l'una nell'altra.

Per l'*acido* aspartico, come per il tartarico, il cerchio delle reciproche trasformazioni comprende come *terza* specie anche il composto inattivo oltre ai due composti rotatorî.

Faccio inoltre notare che in queste trasformazioni non interviene l'azione biologica di un fermento.

È mia intenzione di esaminare se anche in altri simili casi, partendo dall'etere di un composto inattivo si possa colla semplice sua amidazione arrivare a composti otticamente attivi e se e quali ammoniache composte agiscono in tali casi nello stesso modo come l'ammoniaca agisce sull'aspartato monoetilico.

Firenze, Istituto di Studj Superiori. Dicembre 1886.

MUNICIPIO DI PALERMO

AVVISO DI CONCORSO

È aperto il concorso per titoli ai due posti di assistente chimico del laboratorio chimico micrografo municipale, stabilito dall'art. 2 del Regolamento approvato da questo Consiglio Comunale in data del 9 gennaro corrente.

Gli aspiranti debbono far pervenire, non più tardi del 15 marzo p. v. a mezzogiorno, domanda al Sindaco di Palermo, corredata dai seguenti documenti:

a) Fede di nascita, dalla quale risulti l'etá non superiore ai 35 anni;

b) Certificato di laurea in chimica conseguita in una Università del Regno;

c) Certificato dal quale risulti un esercizio, di due anni almeno, in un laboratorio universitario:

d) Certificato di buona condotta rilasciato dal Sindaco del luogo ove il candidato ha fissato l'ultimo suo domicilio;

e) Fedina penale.

Oltre ai suddetti documenti la domanda dovrà essere accompagnata da tutti gli altri titoli e dalle pubblicazioni scientifiche che varranno a provare i servizii resi, il valore e l'attività scientifica del concorrente.

I manoscritti non avranno valore di pubblicazioni scientifiche e di essi non sarà tenuto conto.

Ove nessuno dei concorrenti sarà prescelto per soli titoli, il Municipio, a norma dell'art. 3 del Regolamento, si riserva di riaprire il concorso per esame, e sarà con nuovo avviso indicato il tempo in cui l'esame avrà luogo e le prove sulle quali esso verserà.

Lo stipendio per gli assistenti chimici è di L. 2500 annue pagabili a rate mensili.

L'orario normale giornaliero è fissato a 7 ore, salvo che i bisogni del servizio non richiedano una maggiore durata. Ciò in conformità agli articoli 2 ed 11 del Regolamento.

Palermo, 31 *Gennaro* 1887.

Il Sindaco.
B. TURRISI.

AVVISO DI CONCORSO

L'Accademia delle Scienze Fisiche e Matematiche di Napoli conferirà un premio di lire cinquecento all' Autore Italiano della migliore memoria di Chimica.

CONDIZIONI

1.ª Le memorie dovranno essere presentate al Segretario dell'Accademia non più tardi del mese di Marzo 1888 corredate con i saggi delle sostanze descritte.

2.ª Esse non debbono portare il nome dell'Autore, e debbono essere distinte con un motto il quale dovrà trovarsi ripetuto sopra una scheda suggellata che conterrà il nome dell'Autore.

3.ª La memoria premiata sarà pubblicata negli Atti per intero o per sunto, e l'autore ne avrà cento copie.

4.ª Tutte le memorie inviate pel concorso si conserveranno nell'Archivio dell'Accademia, e soltanto si permetterà di estrarne copia a coloro che le hanno presentate.

Napoli, gennaro 1887.

ANNO XVII, 1887. FASCICOLO III.

GAZZETTA CHIMICA

ITALIANA

INDICE

PALERMO
UFF. TIPOGRAFICO DI MICHELE AMENTA
Via V. Emm. Palazzo Colonna, N. 431
1887

Pubblicato il 5 giugno 1887

Le reazioni della creatinina;

nota del Dr. G. COLASANTI.

Fatta astrazione dalla reazione di Maschke (1) confermata con altri reattivi dal Richet e Chavanne (2) e dal Worm-Müller (3), ma solo applicabile alle soluzioni pure di creatinina, e quindi inservibile per saggiare i liquidi normali e patologici che contemporaneamente contengono altri corpi riduttori; la più bella, facile e sensibile reazione che possediamo per svelare piccolissime quantità di detto corpo è quella di Teodoro Weyl (4). Essa consiste nel mescolare ai liquidi da saggiarsi alcune gocciole di una debolissima soluzione acquosa di nitroprussito sodico ed altrettanto idrato sodico deluito, e può essere adoperata tanto per la creatinina in soluzione pura, che ne contenga solo 0,287, quanto nell'urina normale che ne contenga 0,66 per mille , come nella patologica con glucosio ed albumina. Così, a mezzo di questa sensibile reazione, Weyl scoprì le piccole quantità di creatinina che si contengono nel latte di vacca, Capranica (5) nel sudore umano e Rossoni (6) nel vomito delle isteriche anuriche.

La reazione del Weyl, creduta in passato esclusiva e caratte-

(1) Maschke *Eine neue Kreatininreaction.* Zeitschr. f. anal. Chem. Bd. XVII, p. 134.

(2) Richet et Chavanne. Comp. rend. soc. Biolog. 1881-82.

(3) Worm-Müller. *Ueber das Verhalten des Kreatinins zu Kupferoxyd und Alkali.* Pflueger 's Archiv. Bd. XXVII.

(4) Th. Weyl *Ueber eine neue Reaction auf Kreatinin und Kreatin.* Bericht. d. Chem. Gesellsch. Bd. XI. p. 2175.

(5) Capranica. *Contribuzione alla chimica del sudore.* Bullettino della R. Accademia medica di Roma. Anno VIII. N. 6.

(6) Rossoni. *Sull'anuria isterica.* Rivista clinica. Ottobre 1885.

ristica per la creatinina, ora secondo Legal (1) e Le Nobel (2) riesce utilissima per svelare piccole quantità d'acetone (mentre per essa sono inattivi il resto dei componenti dell'orina) ed in parte può essere usata per l'indolo che con l'acetone e la creatinina ha una identica struttura molecolare.

La bella colorazione rosso granata che acquistano l'orina e la soluzione di creatinina saggiate con il reattivo del Weyl è fugace, ed in breve tempo è sostituita da un colore giallo pagliarino durevole (3) che non ha speciale ed ulteriore carattere. Esso è un prodotto della scomposizione del nitro prussito sodico decomposto dall'alcali, che può aversi dalla sola mescolanza di questi due corpi.

Sulle soluzioni di creatinina o sull'urina ingiallite in seguito alla reazione del Weyl, il Salkowski (4) ha praticato una seconda reazione complementare. Infatti, se sul prodotto ingiallito si versa dell'acido acetico glaciale e quindi il tutto si riscalda, la colorazione gialla viene sostituita da una bella colorazione verde smeraldo che con il tempo addiviene parzialmente blù.

Questa colorazione verde, creduta dal Salkowski esclusiva e caratteristica della creatinina e dal Le Nobel dell'acetone contenuti nell'orina, secondo il Krukenberg (5), come già aveva accennato il Capranica, deve essere ascritta alla formazione di un sale di ferro (ferro cianuro sodico derivato dalla scomposizione del nitro prussito) e cioè all'azurro di Berlino. Su ciò è convenuto ora lo stesso Salkowski (6).

E che la colorazione verde sia veramente dovuta alla forma-

(1) Legal. *Ueber eine neue Acetonreaction und deren Verwandbarkeit zur Harnuntersuchung*. Bresl. aerztl. Zeitschrift N. 3-4°, 1883.

(2) Le Nobel. *Over het opsporen en voorkomen van Aceton en aanverwante Stoffen in urine*. Ned. Tijdschrift voor Geneeskunde. N. 14. 1883.

Idem. *Ueber einige neue chemische Eigenschaften des Acetons und verwandter Substanzen und deren Benützunge zur Lösung der Acetonuriefrage*. Archiv. f. Exp Path. und Pharmak. Bd. XVIII.

(3) Secondo Le Norel l'ingiallimento dell'acetone è lento.

(4) Salkowski. *Zur Kenntniss des Kreatinins*. Zeitschr. f. physiol. Chem. Bd. IV. p. 133.

(5) Krukenberg. *Kreatininproben. Zu Charakteristick einiger physiologisch und Klinisch wichtigeren Farbenreactionen*. Verhandlungen der phys. med. Gesellesch. zu Würzburg, Bd. XVIII.

(6) Salkowski. *Zur Weyl'schen Kreatininreaction*. Zeitschr. f. physiol. Chem. Bd. 9 p. 127.

zione di un sale di ferro si può sperimentalmente provare, come ha fatto il Krukenberg, aggiungendo al semplice liquido ingiallito della reazione del Weyl, alquanto percloruro di ferro e dell'acido acetico. Operando in tal modo, il citato autore ha ottenuto la reazione complementare, anche in quelle orine che non contengono traccie di creatinina (1).

Siccome, tanto il Salkowski nella sua prima comunicazione e nel suo manuale della chimica dell'orina (2), quanto altri autori hanno sempre fatto parola del solo acido acetico glaciale, come adatto ad ottenere la reazione complementare della creatinina, ho creduto utile sperimentare se era possibile ottenerla con altri acidi, oppure era esclusiva di quello poc'anzi ricordato. Ho indagato del pari se era sempre indispensabile l'azione del calore. Ma ho veduto che la reazione si può ottenere anche a freddo, specie con l'acido formico, scorse alquante ore dalla reazione Weyl, cioè dopo iniziata la scomposizione del nitro prussito sodico.

Quantunque i fatti che andrò a ricordare si avverino con orina normale o patologica, tal quale come fuoresce dalla vescica, pur tuttavia, a meglio compiere le ricerche, ho raccolto l'orina delle 24 ore, e come se si trattasse di prepararne l'urea (2), con l'idrato di barite ne ho precipitato le sostanze anorganiche e quindi a bagno-maria l'ho ridotta ad un quinto del suo volume. L'orina così concentrata, come ha fatto Capranica per il sudore, causa la grande proporzione di creatinina, dà una marcatissima reazione di Weyl. Infatti calcolando secondo Neubauer (4) la media giornaliera dell'orina a c. c. 1500 e la creatinina a circa grammo uno, come recentemente ha confermato il Salkowski (d), nell'orina così preparata si doveva avere nella proporzione di 1 :300.

Praticando su quest'orina la reazione del Weyl, essa, tenuta in riposo da 1 fino a 30 giorni , continua sempre ed a freddo a dare la reazione complementare del Salkowski, non con il solo acido acetico glaciale, ma bensì con molti altri acidi grassi volatili della serie $C_n H_{2n} O_2$, e cioè con l'acido formico, propionico, butirrico, valerianico; non che con gli acidi poliatomici della serie

(1) Si ha una ricca formazione d'azzurro di Berlino (Legal) praticando sull'indolo la reazione Weyl — Salkowski, specie acidificando con HCl (Salkowski).

(2) Salkowski. *Die Lehre von Harn*. Berlin. 1882, pag. 109.

(3) Méhu. *L'urina normale et pathologique* p. 127.

(4) Neubauer. *und* Vogel *Analyes des Harnes*. p. 16.

(5) Salkowski. *Ueber die Neubauer'sche Methode zur Bestimmung des Kreatinins im Harn.* Zeitschr. für Pysiol. Chemie. Bd. X. p. 133.

$C_n H_{2n} 2 O_3$ (lattico) e con quelli della serie $C_n H_{2n} - 2 O_4$ (ossalico, succinico), $C_n H_{2n} - 2 O_6$ (tartarico, racemico), $C_n H_{2n} - 2 O_5$ (malico) $C_n H_{2n} - 4 O_7$ (citrico). Del pari si può avere con l'impiego dell'acido fosfowolframico fosfomolibdico, idrobromico, borico e molibdico; perciò la formazione del sale di ferro è provocata da tutti i ricordati acidi, alcuni dei quali sono più efficaci dell'acido acetico glaciale, come ad esempio l'acido formico che è il più attivo, agisce istantaneamente ed a freddo, provocando una bellissima colorazione verde smeraldo. Meno attivi, ma pur sempre eccellenti reattivi sono gli acidi delle altre sopra ricordate serie (1). Circa poi l'acido valerianico, causa il suo peso specifico, galleggiando sul liquido nel quale si pratica la reazione, esso attira tutta la parte colorata in modo che la formazione del blù di Berlino è limitata allo strato verde galleggiante, ciò che avvalora l'osservazione del Krukenberg che cioè la reazione complementare è esclusivamente legata all'azione dell'acido sopra il sale di ferro.

Questa osservazione che cioè la reazione complementare sia dovuta alla formazione del ferro cianuro- sodico , derivato dalla scomposizione del nitro prussito, è appoggiata dal fatto che nell'orina ingiallita, in seguito alla reazione del Weyl, lasciata per più tempo a se stessa, pararella alla scomposizione dell'urea, si verifica una spontanea ed abbondante formazione d'azurro di Berlino che raccogliendosi al fondo e sulle pareti del vaso permette che su esso possansi largamente praticare tutte le volute ricerche.

La creatinina coll' alterarsi dell' orina non modifica punti le sue proprietà. Infatti l'orina precipitata con l'idrato di barito, evaporata al $^1/_5$, lasciata all'aria libera subisce la fermentazione ammoniacale ed addiviene fortemente alcalina. Ora quest'orina, che per più giorni (10-20) continua a dare la reazione Weyl- Salkowski, prova che il processo di fermentazione e il formatosi carbonato d'ammonio non disturbano la ricordata reazione, e che la creatinina, contrariamente all'asserto del Liebig e Weyl, non si trasformerebbe in creatina, allorchè è disciolta in un liquido alcalino.

Nella sua prima monografia Teodoro Weyl fece notare che per ottenere la reazione da lui descritta era indispensabile mescolare dell'idrato di soda caustica al nitro prussito, non bastando all'uopo nè questo sol corpo, nè l'alcalinità dell'orina (orina ammoniacale) ottenuta per scomposizione dell'urea in seguito a catarro vescicale.

(1) Non danno reazione complementare gli acidi della serie aromatica, ed i minerali (solforico, nitrico, idroclorico).

Ciò è alquanto in contradizione con le mie ricerche. Infatti l'orina preparata nel modo anzidetto, allorchè ha subito la fermentazione ammoniacale e che ha acquistato il massimo dell'alcalinità, per la scomposizione quasi totale dell'urea, (20 giorni dopo l'emissione) senza l'intervento dell'idrato di soda, con il solo nitro prussito dà la reazione del Weyl e poscia, neutralizzando l'eccessiva alcalinità, la complementare del Salkowski. Ho esperimentato la prima di dette reazioni ogni qualvolta ho tenuto l' orina in fermentazione ammoniacale da 20-60 giorni. Il colore però che se ne ottiene non è il bel rosso granata, ma un rosso rubino pallido tendente al rosa, anche esso fugacissimo e sostituito dal durevole giallo ambra, come nelle reazioni fatte con orina recente.

Versando dell'acido acetico glaciale e riscaldando, oppure dell' acido idrobromico, borico, o alcuno degli altri acidi grassi volatili o poliatomici (a freddo) sopra quest'orina ammoniacale ingiallita, si ottiene la reazione complementare del Salkowski (colorazione verde e poi blù) dopochè i detti acidi in massima parte abbiano neutralizzato l' eccesso dell'alcali, come se si trattasse d' orina di recente emissione.

L'orina conserva lungamente la proprietà di dare la reazione Weyl-Salkowski. Nel novembre dell' 83, secondo il metodo Pasteur (1), ne sterilizzai e chiusi alquanta in piccoli fiaschi, che conservatasi perfettamente inalterata e senza odore (2), nel maggio dell'86, cioè dopo 32 mesi, come se si trattasse di orina recentemente emessa dalla vescica, dava sempre la ricordata reazione con la maggior parte degli acidi di cui ho fatto parola, ed in ispecie, a freddo, coll' acido idrobromico, anche allorchè riusciva inattivo l'acido acetico.

Durante le ricordate ricerche, qualche volta, mi è occorso di vedere che nell'orina, sulla quale si era praticata la reazione complementare, al fondo o aderenti alle pareti dei tubi di saggio si formavano dei piccoli sedimenti di cristalli romboedrici d'acido urico, i quali, originariamente di color giallo ambra, si coloravano poscia in verde e quindi parzialmente in azzurro, ciò che dava ad essi un persistente policroismo visibilissimo anche ad occhio nudo o con un piccolo ingrandimento.

Laberatorio di chimica fisiologica della R. Università di Roma.

(1) Pasteur. *Ann. d. Chim et Phis.*, p. 52. 1862.

(2) Da tre anni conservo dell'orina perfettamente inalterata, sterilizzata e chiusa in flaschettini, alla maniera del Pasteur. Quella chiusa con tamponi d'ovatta sterilizzata dopo due anni si vede piena di ricche colonie d'aspergilli ed altre muffe, ciò che prova che la protettività dell'ovatta ha un limite.

Azione dell'anidride acetica sul N-metilpirrolo e sul N-benzilpirrolo;

nota di GIACOMO CIAMICIAN e P. SILBER.

L'esperienze che descriviamo nella presente nota sono state fatte allo scopo di vedere se fosse possibile di introdurre nei derivati del pirrolo, che contengono un radicale alcoolico al posto dell'idrogeno iminico, più di due volte il residuo dell'acido acetico. Le sostanze che abbiamo prescelto per questo studio sono il metilpirrolo ed il benzilpirrolo; il fenilpirrolo non ci ha dato risultati degni di essere menzionati. Diremo subito che per azione dell'anidride acetica su questi due corpi (i due primi) non abbiamo potuto ottenere che dei prodotti biacetilici, corrispondenti a quello che si ha dal pirrolo.

I. N-Metilpirrolo.

Alcuni anni fa uno di noi ha descritto, assieme ad M. Dennstedt (1), un composto monoacetilico del metilpirrolo, che si ottiene da questo per prolungata ebollizione con anidride acetica. Riscaldando invece una parte di metilpirrolo con 10 parti di anidride acetica, per circa 8 ore a 250° in un tubo chiuso, si forma il diacetilcomposto. Il prodotto greggio della reazione è costituito da una massa nera, semisolida, che venne bollita con acqua, aggiungendo carbonato di soda per neutralizzare l'acido acetico. Si ottiene un liquido colorato in giallo, che si filtra per separarlo da un residuo carbonioso; quest'ultimo si esaurisce con acqua bollente. I liquidi acquosi cedono all' etere una sostanza, che svaporando il solvente resta indietro in principio allo stato oleoso, ma che tosto si solidifica quasi completamente. La si purifica spremendola fra carta e facendola indi cristallizzare più volte dall'acqua bollente. Si ottengono in questo modo degli aghetti senza colore, che fondono a 133-134°.

(1) *Sull' azione di alcune anidridi organiche sul pirrolo.* Memorie della R. Acc. dei Lincei, serie 3ª, vol. XIX, 1884.

L'analisi diede numeri che concordano con la formola « $C_9H_{11}NO_2$ ». 0,3926 gr. di sostanza dettero 0,9442 gr. di CO_2 e 0,2382 gr. di H_2O.

In 100 parti:

	trovato	calcolato
C	56,59	56,45
H	6,74	6,67

Il nuovo composto è facilmente solubile nell'acqua bollente, nell'etere, nell'alcool, nel benzolo e nel cloroformio. Esso non forma un composto argentico; per la sua genesi e per la sua analogia col pirrilendimetildichetone, esso non può essere che un

N-Metil-C-diacetilpirrolo [$C_4H_2(COCH_3)_2NCH_3$]

in cui i due acetili avranno probabilmente la posizione α.

II. *N-Benzilpirrolo* ($C_4H_4N.CH_2C_6H_5$).

Della formola $C_{11}H_{11}N$ non era noto finora che un solo composto, che Lichtenstein (1) ottenne distillando il mucato di p-toluidina. L'autore però non dà una descrizione delle proprietà di questa sostanza, che sarà probabilmente un N-toluilpirrolo, dice soltanto di avere ottenuto un tetraacetilderivato dalla medesima.

Noi abbiamo preparato il benzilpirrolo trattando il composto potassico del pirrolo con cloruro di benzile. Le due sostanze non reagiscono a freddo, ma la reazione avviene violenta riscaldando a b. m. L' operazione venne fatta con 25 gr. di composto potassico per volta, riscaldando questo a b. m. in un apparecchio a ricadere con 30 gr. di cloruro di benzile. La massa entra in ebollizione, e la reazione si compie indi senza bisogno d'ulteriore riscaldamento. Si tratta con acqua e si distilla con vapore acqueo; le prime frazioni contengono del pirrolo rigenerato e del cloruro di benzile, poi distilla il nuovo prodotto, che alle volte si solidifica spontaneamente nel recipiente in cui si raccoglie il distillato, e per ultimo passano relativamente piccole quantità d'un olio colorato in giallo. Le due prime frazioni vennero estratte con etere; l'ultima venne lasciata indietro, perchè contiene dei prodotti che bollono a temperatura più elevata del benzilpirrolo. L'estratto etereo, seccato

(1) Berl. Ber. 14, 933.

con potassa solida, e distillato a b. m., lascia indietro un olio, che venne distillato a pressione ridotta. A 2,7 cm. passa sotto i 134° con miscuglio di sostanze nel quale ci sono pirrolo e cloruro di benzile inalterato, il prodotto principale della reazione passa fra 134-139° ed il suo punto di ebollizione a questa pressione è a circa 138-139°. Alla pressione di 765 mm. passa fra 247° e 249°. Il punto di ebollizione a questa pressione è a 247° (temperatura non corretta).

L'analisi diede numeri corrispondenti alla formola $C_{11}H_{11}N$.

I gr. 0,2226 di sostanza dettero gr. 0,6828 di CO_2 e gr. 0,1436 H_2O.

II gr. 0,2237 di sostanza dettero gr. 0,6901 di CO_2.

In 100 parti:

	trovato		calcolato
	I	II	
C	83,66	84,13	84,08
H	7,17	—	7,01

Il benzilpirrolo è solido a temperatura ordinaria, ma fonde già al calore della mano in un liquido senza colore, che all' aria ed alla luce diventa giallo. Ha un odore caratteristico, non disaggradevole, che sta in mezzo fra quello del metilpirrolo e del fenilpirrolo. È quasi insolubile nell'acqua, solubilissimo invece nell'alcool e nell'etere.

Noi abbiamo fatto agire l' anidride acetica sul benzilpirrolo, riscaldando questo con 10 parti di anidride in tubi chiusi per 4-6 ore a circa 240°. Il contenuto del tubo, che è formato, dopo il riscaldamento, da un liquido denso e nero, venne bollito con acqua, neutralizzando con carbonato sodico l'acido acetico libero. Si ottiene una soluzione acquosa, che s'intorbida per raffreddamento e da cui si depongono in fine delle squamettine senza colore, ed un residuo resinoso, che contiene ancora la maggior parte del prodotto, essendo questo poco solubile nell' acqua anche bollente. Si estrae perciò con alcool bollente, in cui la resina si scioglie, lasciando indietro una massa nera carbonizzata; la soluzione, che è molto colorata, viene bollita a lungo con nero animale, ed il filtrato, che è meno colorato, trattato a caldo con acqua. Si precipita una sostanza oleosa che a poco a poco si solidifica. La materia solida così ottenuta, viene filtrata, seccata sull'acido solforico ed indi spremuta fra carta per eliminare la sostanza oleosa, che l'accompagna. Per purificarla la si scioglie nell' etere acetico e la si precipita dalla soluzione

con etere petrolico, in cui è poco solubile. Si ottengono così piccoli aghetti senza colore, che si fanno per ultimo cristallizzare alcune volte dall' alcool diluito bollente. La nuova sostanza si separa da questo solvente, per raffreddamento della soluzione, in pagliette senza colore, che fondono a 129-130°.

L'analisi dètte numeri, che concordano con la formola:

$$« C_{15}H_{15}NO_2 ».$$

Gr. 0,2360 di sostanza diedero gr. 0,6438 di CO_2 e gr. 0,1404 di H_2O.

In 100 parti:

	trovato	calcolato
C	74,39	74.69
H	6,61	6,22

Il composto così ottenuto che è senza dubbio un

N-benzil-C-diacetilpirrolo $[C_4H_2(COCH_3)_2NCH_2C_6H_5]$

è poco solubile nell'acqua anche bollente, solubile nell'alcool, nell'etere, nell'etere acetico e nel benzolo, e quasi insolubile nell'etere petrolico. Anche in questo composto è probabile, per analogia col pirrilmetilchetone, che i due residui acetilici siano in posizione α.

Metodo di dosamento volumetrico dell'urea;

del Dr. GIACOMO CAMPANI.

Questo metodo è basato sull'azione che esercita l'acido nitroso sull'urea, e sul dosamento, per mezzo di un saggio alcalimetrico, dell'anidride carbonica che si sviluppa.

In un pallone di vetro della capacità di 150 o 200 c.c. si introducono c.c. 20 di una soluzione al 10 per 100 di nitrito potassico, poscia c.c. 2 di urina o del liquido nel quale trattasi di determinare l'urea, ed infine c.c. 2 di acido solforico al 5 per 100.

Dopo l'aggiunta dell'acido si chiude sollecitamente il pallone con tappo di gomma, portante un tubo adduttore di non troppo piccolo diametro che si piega, a pochi centimetri dal tappo, ad angolo ottuso in un ramo leggermente ascendente, il quale si ripiega poi ad angolo acuto in un ramo verticale discendente.

che pesca in una provetta graduata contenente c.c. 110 di acqua di calce.

Si riscalda assai leggermente il pallone; la reazione fra l'urea e l'acido nitroso, prodottosi per la decomposizione del nitrito potassico, si accentua ben tosto e l'anidride carbonica attraversando il tubo adduttore va a gorgogliare nell' acqua di calce da cui resta totalmente fissata.

Lo sviluppo di CO_2 deve essere lentissimo; per cui il calore verrà regolato in modo che occorrano non meno di 15 minuti pel totale passaggio del gas.

Quando il tubo adduttore comincia a riscaldarsi nella branca discendente, l'operazione è terminata, ed allora si toglie rapidamente, per evitare l'assorbimento, la provetta dal rimanente dell'apparecchio.

Si misurano 10 c.c. di liquido, torbido per carbonato di calcio in sospensione, si colorano in rosso violetto con una goccia di soluzione alcoolica di fenol-ftaleina (1) e si determina quanti cc. di una soluzione $^n/_{10}$ di acido ossalico (gr. 3,15 per litro) occorrano per neutralizzare i 10 cc. di liquido. Si moltiplica il volume dell'acido ossalico occorso per 0,0165 e il prodotto si sottrae dal numero 0,15; la differenza indica l'urea contenuta nei 2 cc. di urina o d'altro liquido sottoposto al saggio.

Ecco la ragione di questo calcolo.

Una molecola di urea reagendo coll' acido nitroso dà origine allo sviluppo di una molecola di anidride carbonica

$$CO(NH_2)_2+2HNO_2=3H_2O+4N+CO_2$$

la quale neutralizza una molecola di ossido di calcio.

Quindi una molecola di ossido di calcio corrisponde ad una molecola di urea (p. m. 60).

In seguito al fatto stabilito da Pavesi e da Rotondi che 1 cc. di acqua di calce è neutralizzato da grammi 0,00241 di acido tartrico , si viene a conoscere che essa per ogni c.c. contiene grammi 0,001273 di CaO; 110 c.c. di acqua di calce contengono adunque gr. 0,14003 di CaO che corrispondono a gr. 0,15 di urea.

Quindi se si adoperano nel saggio 110 c.c. di acqua di calce e se dopo l'operazione si sottrae dal numero 0,15 la quantità di

(1) È noto che il carbonato di calcio appena precipitato non esercita alcuna azione alcalina sulla fenol-ftaleina.

urea corrispondente alla calce non precipitata da CO_2 nei 110 c.c. di acqua di calce, si avrà la quantità di urea corrispondente alla calce precipitata e quindi alla diminuzione di titolo dell'acqua di calce adoperata.

Per conoscere la quantità di urea corrispondente alla CaO non precipitata e quindi rimasta in soluzione si parte dal fatto che una molecola di acido ossalico neutralizza una molecola di CaO, e quindi corrisponde analiticamente anche ad una molecola di urea.

Quindi 1000 c.c. di acido ossalico $^n/_{10}$ corrispondono a grammi 1,50 di urea, 1, c.c. corrisponde a gr. 0,0015 di urea. Si moltiplica quindi il numero dei c.c. di acido ossalico $^n/_{10}$ adoperati per neutralizzare 10 c.c. di acqua filtrata alla fine dell'esperienza prima per 11, per rapportare il risultato analitico alla totalità dell'acqua di calce adoperata, poscia il prodotto per 0,0015, o, ciò che fa lo stesso, si moltiplica quel numero per 0,0165. Si avrà per tal modo la quantità di urea corrispondente alla calce rimasta in soluzione.

Sottraendo questa quantità di urea da 0,15 (urea corrispondente alla calce contenuta nei 110 c.c. di acqua che si adoprano nel saggio) la differenza rappresenta l'urea corrispondente alla calce precipitata e contenuta nel liquido analizzato.

Ecco alcune determinazioni eseguite, prima sopra una soluzione di urea al 25 per 1000, poscia alcune altre eseguite collo stesso metodo sopra urine di confronto col metodo volumetrico di Liebig.

1. *Esperienze fatte sopra una soluzione di urea al* 25 *per* 1000.

Soluzione urea impiegata	Acido ossalico occorso per saturar 10 cc. acqua calce dopo il saggio	Urea trovata nei 2 c.c. della soluzione adoperata	Urea trovata per litro
c.c. 2	c. c. 6,10	gr. 0,0494	24,70
» 2	» 6,05	» 0,0502	25,10
» 2	» 6,05	» 0,0502	25,10
» 2	» 6,15	» 0,0496	24,80

2. *Esperienze fatte sopra urine di confronto col metodo di Liebig*

Urine sottoposte al saggio in c.c.	Acido ossalico occorso per saturare 10 cc. acqua calce dopo il saggio	Urea trovata per litro seguendo il metodo descritto	Urea trovata per litro seguendo il metodo Liebig
2	6,6	20,55	20,20
2	6,3	23,05	22,90
2	6,45	21,80	21,55
2	6,95	17,70	17,35

Queste esperienze dimostrano che il metodo esposto conduce a buoni risultati. Ma per conseguire questi con sicurezza è assolutamente necessario che il riscaldamento del pallone sia lento e ciò per evitare specialmente il sollevamento di vapori di acido azotico che si produce per la decomposizione, operata dall'acido solforico, del nitrato di potassio che trovasi sempre unito al nitrito adopoperato e per l'azione sull'acqua dell' ipoazotide proveniente dalla decomposizione del nitrito stesso.

Nel saggio si sono adoperati c.c. 110 di acqua di calce piuttosto che 100 per facilitare il calcolo analitico. Infatti 110 c.c. di acqua di calce contengono gr. 0,14003 di CaO, che corrispondono a 0,10 di urea. Ora noi sappiamo che nel calcolo da 0,15 va sottratto il prodotto che ottiensi moltiplicando il numero dei c.c. di acido ossalico impiegato per neutralizzare 10 c.c. di acqua di calce al termine dell'esperimento per 0,0165. Il numero 0,15 è facile a ritenersi , il che non è del numero 0,12630 corrispondente alla calce (0,1272) contenuta in 100 c.c. di acqua di calce.

Ad ogni modo per evitare qualsiasi calcolo si è compilata la seguente tavola, nella quale in corrispondenza del numero dei c.c. e frazioni di acido ossalico $^{n}/_{10}$ adoperato nel saggio per neutralizzare 10 c.c. di acqua di calce , vi è la quantità di urea contenuta in un litro del liquido sottoposto al saggio.

c. c. Acido ossalico adoperato	Urea per litro	c. c. Acido ossalico adoperato	Urea per litro	c. c. Acido ossalico adoperato	Urea per litro
4,0	42,00	5,7	28,00	7,4	13,95
4,1	41,20	5,8	27,15	7,5	13,15
4,2	40,35	5,9	26,35	7,6	12,30
4,3	39,55	6,0	25,50	7,7	11,50
4,4	38,70	6,1	24,70	7,8	10,65
4,5	37,90	6,2	23,85	7,9	9,85
4,6	37,05	6,3	23,05	8,0	9,00
4,7	36,25	6,4	22,20	8,1	8,20
4,8	35,40	6,5	21,40	8,2	7,35
4,9	34,60	6,6	20,55	8,3	6,55
5,0	33,75	6,7	19,75	8,4	5,70
5,1	32,95	6,8	18,90	8,5	4,90
5,2	32,10	6,9	18,10	8,6	4,05
5,3	31,30	7,0	17,25	8,7	3,26
5,4	30,45	7,1	16,45	8,8	2,40
5,5	29,65	7,2	15,60		
5,6	28,80	7,3	14,80		

Questo metodo analitico offre il vantaggio incontrastabile di richiedere reattivi titolati di una preparazione facilissima e la quale non richiede nessuna abilità speciale nelle manipolazioni chimiche.

Ricerche di chimica vulcanologica sul graduale passaggio delle rocce acide alle rocce basiche;

del Dr. LEONARDO RICCIARDI.

Per una serie di ricerche chimiche eseguite sulle rocce vulcaniche d'Italia, son venuto nella convinzione che le rocce dei diversi centri eruttivi vennero modificandosi nelle successive eruzioni. Con quanto esporrò qui mi propongo di dimostrare che i nostri vulcani subaerei e submarini nelle loro eruzioni remote o recenti hanno emessi prodotti di composizione chimica differente, e che tra le rocce antiche e quelle moderne la quantità di silice sta come 75, circa, a 48 %.

Per mettere in evidenza l' importante fatto, prendo per termine di confronto la quantità di silice rinvenuta nelle nostre rocce vulcaniche, perchè è questo il composto che si considera dai geo-

logi, per alcune rocce, come elemento di cristallizzazione (1), e risponde alle seguenti quantità:

Isola di Pantelleria (Foerstner) 73,10; 70,30; 68,33; 67,48; 60,24; 49,87 %.

Colli Euganei (G. Vom Rath) 74,68; 68,56; 65,16; 61,47 %.

Sardegna (Doelter) 58, 50, 48, 45, 42 %.

Isole Ponza (Doelter, Abich) 75,09; 73,46; 71,12; 68,99; 56,09; 54,13; 49,42, %.

Etna (Ricciardi) 55,66; 53,13; 51,25; 49,95; 47,13; 45,06 %.

Roccamonfina (Vom Rath-Ricciardi) 59,07 ; 58,48 ; 55,08 ; 54,08, %.

Ischia (Fuchs-Vom Rath) 65,75; 63,06; 61,49; 59,12; 57,73 %.

Monti Berici (Lasaulx-Speciale) 64,78; 63,62; 60,86, 48,11 %.

Bolsena (Ricciardi) 57,97; 49,03 %.

Acquapendente (Ricciardi) 63,22; 58,04 %.

Vesuvio (Fuchs, Dufrenoy, Ricciardi) 52,90; 50,14; 48,25 %.

Basalti Val di Noto (Ricciardi-Speciale) 54,20; 52,01; 49,92 ; 47,51; 45,06; 42,42 %.

Vulture Melfi (Ricciardi) 47,67; 45,37; 42,63; 39,74.

I vulcani tuttora attivi, l' Etna ed il Vesuvio eruttano da circa tre secoli prodotti d'una composizione chimica costante, esempio:

Etna

1669 SiO_2=49,27 % 1886 SiO_2=49,33 %

Vesuvio

1631 SiO_2=48,29 % 1881 SiO_2=48,62 %

Questo fatto non deve ammettersi come regola generale, poichè spesso si è verificato che dalla stessa gola eruttiva, e durante la medesima eruzione, furono rigettati materiali di differente composizione chimica.

Molti fenomeni vulcanici difficilmente si possono spiegare, ma la costante composizione delle lave dell'Etna e del Vesuvio, da tre secoli in quà, si spiega coll'ammettere che quando il magma lavico raggiunge un grado di basicità non subisce che raramente modificazioni, si direbbe che l'acidità del magma è stata saturata a segno da formare un composto insuscettibile di divenire *basico* nel senso chimico della parola.

(1) L. Bombicci. Corso di Mineralogia, 2ª edizione, vol. 1. Bologna 1873.

Il tipo della roccia eruttata dai nostri vulcani nei primordî della loro attività è trachitico, val quanto dire, granito modificato dal calore endogenico, ma il magma trachitico nelle successive eruzioni, specialmente quando i vulcani sottomarini (Euganei, Pantelleria, ecc) divennero subaerei e submarini, man mano andò modificandosi fino a divenire basico. Si constata questo fatto con le analisi chimiche, ma come sia avvenuto il graduale passaggio delle rocce dal tipo acido al tipo basico, cioè, che dal contenere una quantità di silice corrispondente a più del 75 $^0/_0$ giungono a contenerne fino a meno del 42 $^0/_0$ nessuno, per quanto io sappia, ha addotto prove e risultati d'analisi, per ispiegare l'importantissimo fatto; io mi sono accinto da alcuni anni alla soluzione di questo arduo problema e con i fatti che espongo, poggiati su risultati incontestabili, m'auguro di aver soddisfatto a questo desiderio tanto reclamato dai geologi.

Dalla maggior parte dei vulcanologi antichi e vulcanologi e geologi moderni si ammette che indubbiamente le acque del mare prendono parte nei fenomeni vulcanici, quindi ciò premesso, faccio qualche considerazione sulle sostanze che portano le acque del mare nelle bolge vulcaniche e scelgo le acque del Mediterraneo, perchè è in mezzo a questo che sorgono le nostre isole vulcaniche, e ad eccezione dei Colli Euganici, dei Monti Berici e del Vulture, è sul versante mediterraneo degli Apennini che si allineano i vulcani continentali.

Le acque del mediterraneo, secondo Laurent (1), contengono per ogni litro le seguenti sostanze:

Na	gr.	10,688
Cl	»	21,099
Mg	»	3,004
Ca	»	0,048
K	»	0,004
SO_4	»	5,716
CO_3	»	0,142
Residuo fisso	»	40,700

Dobbiammo ammettere che i metalli sodio, magnesio, calcio e potassio nell'atto che perdono il metalloide od il radicale acido che li salificano, si ossidino, quindi si devono addizionare gr. 3,717 di ossigeno pel sodio, gr. 2,002 di ossigeno pel magnesio, gr. 0,019

(1) J. de Pharm. t. XXI, p. 93.

pel calcio e gr, 0,001 di ossigeno pel potassio, perciò la composizione centesimale del residuo mediterraneo sarà la seguente:

Na_2O	16,351
Cl	24,212
MgO	5,745
CaO	0,069
K_2O	0,007
SO_4	6,559
CO_3	0,163
Residuo fisso	46,706
	99,992

Ma il cloro ed altri composti sono eruttati sotto forma gassosa, trasformandosi il cloro in acido cloridrico, per l'idrogeno proveniente dalla dissociazione dell'acqua, e gli altri residui cioè SO_4 e CO_3 sono emessi allo statto di SO_2 e CO_2 dai vulcani, perciò si devono sottrarre dalla suddetta composizione centesimale, perchè essi non entrano che sporadicamente a far parte del magma lavico; quindi avremo la seguente composizione centesimale:

Na_2O	23,94
MgO	8,32
CaO	0,10
K_2O	0,01
Residuo fisso	67,63
	100,00

Le acque del mare portano quindi nei vulcani sostanze disciolte e sostanze insolubili, queste ultime si possono ritenere come argillose provenienti dalla disgregazione delle rocce e che portano i fiumi nel mediterraneo (1).

La enorme massa d'acqua che il mare porta nei baratri vulcanici viene continuamente evaporata. Fouquè (2) calcolò che l'Etna nella eruzione del 1865, che durò cento giorni, emise una quan-

(1) Stanislas Meunier. Les causes actuelles en geologie, etc. Paris 1879. Chapitre II.

(2) Comptes rendus 1865.

tità di acqua non inferiore di 2,160,000 metri cubici; il Padre G. Cavalleri (1) scrisse che il Vesuvio nell' eruzione del 1855 emise tanto vapore acqueo da equivalere a 516,500 chilogrammi per ogni minuto primo, e ben a ragione Krugg Von Nidda disse che i vulcani devono considerarsi come immense *fonti intermittenti*. Evaporandosi le acque del mare, rimangono mescolate col magma idrotermale le sostanze saline e fisse, sostanze che senza alcun dubbio reagiscono tra di loro; e da ciò la emissione di considerevole quantità di acido cloridrico (2), di anidride solforosa, di anidride carbonica, ecc., che assieme al vapore acqueo, costituiscono il *pino* nei parossismi dei monti ignivomi.

È noto che, i vulcani continentali ed insulari italiani gettarono spesso tra i materiali eruttivi frammenti di rocce cristalline di eruzioni sottomarine, ed è noto altresì che le prime rocce eruttate dai vulcani nostri, quando divennero subaerei e submarini, sono acide (Pantelleria, Monte Amiata, Ponza, Euganei, ecc.). Su questo argomento credo che non cada più alcun dubbio; intanto io dico doversi ammettere che ciò che verificossi nel Monte Amiata, nei Colli Euganei, nelle isole Pantelleria e Ponza, è avvenuto in tutti i vulcani d'Italia, e che i loro prodotti man mano che reagirono con i materiali provenienti dalla evaporazione delle acqua del mare, subirono radicali modificazioni fino a divenire basici ed è questa una conseguenza logica, dal momento che le acque marine non portano che sali a base di metalli alcalini ed alcalino terrosi, i quali reagiscono ad elevata temperatura col magma lavico sviluppandosi HCl, SO_2 e CO_2 (3). Infatti le maggiori modificazioni che subiscono le rocce acide sono nel quantitativo di calce, di magnesia, di soda e di potassa, e se raramente nelle rocce eruttive si rinvengono cloruri in quantità apprezzabili, ciò dinota che il calore vulcanico è sufficiente per decomporre tutti i cloruri che introducono le acque marine. Lo stesso fatto si ripete, in generale, per i solfati, poichè raramente se ne rinvengono nei prodotti vulcanici, ad eccezione dei materiali provenienti dalle eruzioni del Vulture-Melfi e di altri centri vulcanici d' Italia che

(1) Atti dell'accademia Fisico-Medico-Statistica. Milano 1856.

(2) L. Ricciardi. Sullo sviluppo dell'HCl ecc. *Gazzetta Chimica italiana* 1887, p. 38.

(3) Franco D. L'acido carbonico del Vesuvio. Napoli 1872.

contengono l'*auina*, il quale minerale ha la seguente composizione chimica:

SiO_2	32,48 (1)	34,06 (2)	33,78 (3)
SO_3	12,98	11,25	12,31
Al_2O_3	27,75	27,64	27,42
CaO	9,96	10,60	10,08
Na_2O	14,24	11,79	13,26
K_2O	2,40	4,96	3,23
	99,81	100,30	100,08

Avendo ammesso che le sostanze saline tenute disciolte nelle acque del mare reagiscono col magma lavico, si deve ammettere che reagiscono pure i materiali insolubili. Ora, assegnando al residuo fisso rinvenuto da Laurent nelle acque del Mediterraneo, la composizione chimica di una marna argillifera pliocenica (4) previamente calcinata, che risponde alla seguente composizione centesimale:

SiO_2	53,81
Ph_2O_5	0,41
Fe_2O_3	8,05
Al_2O_3	17,58
CaO	15,80
MgO	4,12
K_2O	0,19
Na_2O	0,15
	100.09

(1) Whitney. Auina di Monte Albano.
(2) Rammelsberg. Auina del Vesuvio.
(3) Ricciardi. Auina del Vulture.
(4) L. Ricciardi. Sulla composizione chimica di alcune marne argillifere. *Gazz. Chim. ital.* 1882, p. 11.

le 67,63 parti di sostanze insolubili conterrebbero:

SiO_2	36,36
Ph_2O_5	0,28
Fe_2O_3	5,44
Al_2O_3	11,88
CaO	10,67
MgO	2,78
K_2O	0,13
Na_2O	0,09
	67,63

Addizionandòvi la quantità corrispondente degli ossidi della parte solubile:

CaO	0,10
McO	8,32
K_2O	0,01
Na_2O	23,98
	100,00

Composizione centesimale A.

SiO_2	36,36
Ph_2O_5	0,28
Al_2O_3	11,88
Fe_2O_3	5,44
CaO	10,77
MgO	11,10
K_2O	0,14
Na_2O	24,03
	100,00

Le acque del Mediterraneo introducono quindi nei focolari vulcanici sostanze che rispondono alla suddetta composizione e che io in seguito indicherò colla vocale A. Ora, facendo agire una miscela che risponde a questa composizione con cento parti di granito, giacchè è questa la roccia che si considera come più antica,

otterremo una sostanza che rappresenterà la composizione media:

	A		B (granito di Messina)		Media	Trachite M.te Venere	Lava Ognina (Etna)	Per sintesi (1)
SiO_2	36,36	+	74,09	=	55,22	55,08	55,66	55,41
Ph_2O_5	0,28		0,41		0,35	tracce	3,67	0,29
Al_2O_3	11,88		15,13		13,50	18,31	11,03	13,28
Fe_2O_3	5,44		2,33		3,88	1,67	—	4,05
FeO	—		—		—	7,06	10,83	—
CaO	10,77		2,92		6,85	5,79	11,13	6,72
MgO	11,10		0,97		6,04	2,18	4,76	5,96
K_2O	0,14		2,34		1,24	6,19	0,48	1,20
Na_2O	24,03		0,85		12,44	1,34	2,37	12,03
Perdita	—		0,70		0,35	2,19	0,26 SO_3	7,24
	100,00		99,74		99,87	100,21	100,19	106,18

Nelle successive eruzioni reagirà altra quantità A con altro magma lavico modificato dalle precedenti reazioni, quindi la lava avrà una composizione diversa. Io per mettere in evidenza il graduale passaggio delle rocce dal tipo acido al tipo basico, ho scelto per gli esempî le rocce dell'Isola Pantelleria partendo dalle più antiche o più acide per giungere alle ultime eruttate che sono basaltiche, perchè quei prodotti presentano il graduale passaggio delle rocce acide alle basiche. Le seguenti composizioni medie rappresentano i risultati delle ammesse reazioni tra A e B, e riporto accanto a ciascuna media, perchè a prima vista se ne possa fare il confronto, la composizione chimica di una roccia eruttata dai vulcani italiani:

(1) Un vetro rispondente alla suddetta composizione l'ottenni esponendo al calore una miscela come ho indicato colle lettere A + B. Per introdurre la soda nel magma artificiale, mi servii del cloruro, carbonato e solfato sodico; nel caso suindicato *per sintesi* le cifre indicano la media di due analisi per la silice, di due per la calce, e di due per gli alcali, mentre per le altre sostanze la media è di tre analisi, perchè disgregai il vetro ottenuto col carbonato di calcio, con acido fluoridrico e coi carbonati alcalini.

	A + Pantellerite	Media	Basalto (Paternò)	A + Pantellerite	Media	Basalto (Acicastello)	A+M.te Grande Pantelleria	Media	Etna 1886	Vesuvio 1872
	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
SiO_2	70,30	53,33	53,36	67,18	51,77	51,34	61,47	48,91	48,45	48,83
Ph_2O_5	—	0,14	0,58	—	0,14	1,05	—	0,14	0,88	1,83
Al_2O_3	6,32	9,10	11,47	14,18	13,03	14,36	18,09	14,99	15,42	15,34
Fe_2O_3	9,23	7,34	9,99	4,00	4,72	10,00	5,14	5,28	2,36	7,39
FeO	1,40	0,70	3,18	2,48	1,24	6,46	3,06	1,58	13,20	3,34
CaO	0,84	5,80	10,01	2,78	6,77	6,21	3,00	6,89	11,12	13,63
MgO	0,89	6,00	6,89	0,34	5,72	5,77	1,32	6,21	4,87	4,65
K_2O	2,50	1,32	2,81	4,01	2,08	1,46	2,83	1,47	0,91	3,68
Na_2O	7,70	15,86	1,40	5,89	14,96	3,97	5,85	14,92	2,93	1,41
Perdita	0,82	0,41	—	—	—	—	—	—	0,17	—
	100,00	100,00	99,69	100,86	100,43	100,62	100,76	100,40	100,31	100,00

Fin qui ho ammesso che cento parti di granito o di magma modificato per le successive eruzioni avessero reagito con cento parti del residuo mediterraneo A, ma può avvenire che queste sostanze reagissero in più proporzioni tra di loro, e allora si avranno i seguenti tipi di rocce:

	A+2B Media	Trachite di Cuma	A+3B Media	Monte Bericì	A+4B Media	Ischia Scarrupata	A+5B Modia	Pantelleria (I.Elmo)
SiO_2	61,51	61,23	64,66	64,31	66,54	65,75	67,80	67,84
Ph_2O_5	0,33	—	0,38	—	0,38	tracce	0,39	—
Al_2O_3	14,05	18,42	14,32	15,81	14,48	17,87	14,59	11,53
Fe_2O_2	3,37	4,55	3,11	2,25	2,95	4,25	2,87	9,03
FeO	—	—	—	—	—	—	—	—
CaO	5,54	1,81	4,88	2,32	4,49	1,33	4,23	1,51
MgO	4,35	0;34	3,50	1,13	2,99	0,52	2,66	0,62
K_2O	1,61	2,62	1,79	3,53	1,90	3,48	1,97	3,71
Na_2O	8,50	10,15	6,64	5,32	5,49	5,36	4,71	5,79
Perdita	0,47	—	0,52	4,81	0,56	0,78	0,59	0,33
	99,78	99,12	90,80	99,48	99,78	99,68	99.78	100,41

	A+7B media	Pantelleria (Cuddia Mida)	A+9B media	Pantelleria (Cuddia Nera)	A+50B media	Trachite di Vulcano (Eolie)
SiO_2	69,37	69,02	70,32	70,30	73,35	73,20
Ph_2O_5	0,40	—	0,40	—	0,40	—
Al_2O_3	14,72	14,09	14,81	6,32	15,06	14,50
Fe_2O_3	2,72	8,98	2,64	10,63	3,39	2,70
CaO	3,90	1,45	3,71	0,84	3,07	1,90
MgO	2,24	0,76	1,98	0,89	1,17	0,57
K_2O	2,07	3,70	2,12	2,50	2,29	2,80
Na_2O	3,75	6,29	3,17	7,70	1,30	4,31
Perdita	0,61	—	0,63	0,82	0,68	0,27
	99,78	100,29	99,78	100,00	99,81	100,25

Dalla composizione chimica delle rocce eruttive d'Italia riportate accanto alle medie calcolate rilevasi che dai nostri vulcani furono emesse lave di composizione quasi analoga. Stante alcune differenze, che si rilevano specialmente nel minore quantitativo di ferro nalle rocce di composizione media, dobbiamo ammettere che questo metallo, al pari della maggior parte dei metalli, sia di origine ipogeo (1); quindi, se le bolge vulcaniche si approfondano nel pianeta, strapperanno dalle rocce attigue quei metalli che in grande quantità, come pel ferro (2), e spessissimo in quantità minime, come pel rame, il piombo il vanadio, il litio, ecc., si rinvengono nelle rocce vulcaniche. Inoltre la differenza che rilevasi, in pochissime medie, nella quantità di soda sparisce quando si fanno reagire più parti di granito con una parte di A, anzi si giunge ad un punto che le rocce ne contengono più della media; pertanto bisogna tener presente che molti feldspati delle rocce vulcaniche sono quasi a base di soda, mentre nel granito è il più delle volte il feldspato ortosio o ortoclasio, perciò parte dell'eccesso di soda concorre alla formazione delle specie mineralogiche a base di soda. Inoltre il cloruro di sodio, ad una temperatura superiore al calor rosso, si volatilizza, e quindi spesso considerevoli quantità se ne rinvengono nei prodotti gassosi o di sublimazione dei vulcani, come avvenne nella eruzione Vesuviana del 1872 (3).

Così io credo di aver dimostrato come avviene il graduale passaggio delle rocce eruttive dal tipo acido al tipo basico, ipotesi che già ha avuto il suggello della verità nelle esperienze di Fouquè, di Levy e mie. Gli egregi esperimentatori francesi (4) cimentando sostanze minerali nelle proporzioni che si rinvengono nelle lave del Vesuvio e dell'Etna hanno ottenuto in effetto delle rocce ad elementi cristallini identici a quelli che si formano negli immensi focolari sotterranei del Vesuvio e dell'Etna (5).

Andrei molto per le lunghe se volessi riportare tutti i tentativi da me fatti fin dal 1879 per avere sinteticamente i tipi delle

(1) A. D'Achiardi. I. Metalli. Milano 1883.

(2) Nordenskiold (Geological magazine, t. IX. 1872) rinvenne nelle Dolerite della Groenlandia una considerevole quantità di ferro nativo. Trovò pure in un basalto dell'Isola Disco una lega di ferro e di nichelio.

(3) L. Palmieri.-L'incendio Vesuviano dell'Aprile 1872. Atti dell'Accad. delle Scienze di Napoli. 1873.

(4) Fouquè et Michel Levy, Synthèse des mineraux et des roches, p. 63. Paris 1882.

(5) Ch. Vèlain. Les Volcans, p. 94. Paris 1884.

nostre rocce e tutti i risultati ottenuti, ma, disponendo sempre di mezzi limitati e da due anni essendo lontano da un centro vulcanico, non posso pubblicare alcune osservazioni che io credo importanti. Spero di trovarmi presto in condizioni favorevoli per continuare i miei prediletti studî.

Dalle mie esperienze, dunque, mi risulta che, quando mescolavo il cloruro di sodio con la polvere di granito e le altre sostanze A, la quantità di soda era sempre inferiore a quella che avrei dovuto trovare nel vetro che si formava nel crogiuolo di platino, e ciò dipendeva dal fatto che parte del cloruro di sodio si volatilizzava, e io lo rinvenivo sublimato e fuso sul coperchio del crogiuolo di platino che esponevo all'azione del calore del gas illuminante mescolato con l'ossigeno.

Ma oltre le sostanze saline e quelle argilliformi delle acque del mare, concorre a modificare il carattere dei prodotti vulcanici l'intervento delle rocce su cui si eleva il vulcano stesso (1). Infatti i nostri vulcani hanno rigettato spesso massi di rocce cristalline e sedimentarie; dal Vesuvio sono state rigettate rocce calcaree strappate dalla attigua catena Apenninica; e recentemente il Sig. Ing. Cortese ha trovato che accompagna il basalto, scoperto nelle Calabrie, il granito; nè voglio qui enumerare tutti i fatti acquisiti di di recente per corroborare con altri esempî il mio asserto, perchè sono cose troppo note ai cultori della scienza. Quindi oltre le acque marine e d'infiltrazione che portano sostanze minerali nei baratri vulcanici, giungono pure in essi le rocce che costituiscono la base su cui sono i focolari vulcanici.

E che ciò avvenga provo con un fatto da me osservato nella eruzione dell'Etna del 1883 (1). Determinatasi il 23 Marzo una frattura trasversale sulla parte meridionale del Mongibello e formatosi il nuovo cratere *Principe di Napoli* coi materiali accumulatisi sulla frattura stessa, ad eruzione compiuta, potei osservare dalla bocca del *nuovo* cratere che l'interno era costituito da più strati di lave antiche e alla base esterna si vedevano quindi massi di lave antiche rivestiti d'uno strato di pochi centimetri del magma moderno, il che dinotava che nell'atto che avvenne lo squarciamento del monte, i materiali della parte sopraincombente giunsero a contatto del nuovo magma, se ne rivestirono tutto d'intorno durante il moto rotatorio e poi furono nuovamente rigettati.

(1) L. Ricciardi. L'Etna e l'eruzione del 1883. Atti dell'Accad. Gioenia. Catania 1883

Ora, se di ciò abbiamo una pruova, è in questi fatti, cioè, che materiali non eruttivi o di eruzioni precedenti possono penetrare nelle bolge vulcaniche nell'atto che si compie la eruzione e quindi parte vengono di nuovo espulsi, mentre altri rimangono, concorrendo questi pure alla modificazione del tipo fondamentale della roccia.

E ciò che avvenne nella eruzione del 1883 sull'Etna, dobbiamo ammettere che avvenga nel Vesuvio e in tutti gli altri vulcani; però pei due vulcani ardenti nostri v'è una differenza ed è questa che le eruzioni dell'Etna, attesa l'enorme massa e l'altezza sul livello del mare, il più delle volte avvengono su fratture che si determinano a diverse altezze sul monte stesso, e quindi i materiali che penetrano nel focolare sono rappresentati dalle lave delle precedenti eruzioni, mentre il Vesuvio, che il più delle volte erutta dal cratere principale, rigetta spesso rocce strappate dalle pareti del canale vulcanico e tra queste si trovano alle volte masse calcaree affatto modificate dal calore.

Conchiudo perciò che pure le rocce sedimentarie concorrono alla metamorfosi delle rocce, tipo granito o acide, in quelle basiche.

Ho limitato le mie considerazioni sulle rocce vulcaniche italiane, perchè fin oggi sono quelle meglio studiate, ma avrei potuto estendermi alle formazioni vulcaniche dei due emisferi, e, per darne un esempio, ripeto quanto dissero Martins (1) e Lecoq (2) per i vulcani centrali della Francia, cioè che: « Le plateau granitique du centre de la France a èté le théâtre de nombreuses èruptions volcaniques, qui se sont succèdè en faisant surgir du sein de la terre des roches diffèrentes, à la fois par l'aspect gèologique qu'elles ont pris en se consolidant, et par leur composition physique ou chimique ».

Secondo Lecoq nell'Auvergne si riscontrano le rocce appartenenti a quattro periodi vulcanici: 1° le trachiti ed i loro conglomerati; 2° i filoni trachitici; 3° i basalti in correnti e in filoni; 4° i vulcani moderni.

In Ungheria osservasi una formazione quasi identica a quella della Francia. Deville (3) analizzando i diversi prodotti delle isole

(1) Note sur les roches vulcaniques du bassin Commentry. — Bull. de la Soc. Géol. de France. 1850, p. 13.

(2) Recherches sur l'origine et. Ann. Scientifiques et industrielles de l'Auvergne fev. 1828, p. 65.

(3) Mémoire sur les roches volcaniques des Antilles. Bull. de la Soc. Géol. de France. 1851, p. 424.

delle Antille (Guadalupa) ebbe a constatare la segente composizione chimica di cui riporto solo la quantità di silice in ordine decrescente, dalle rocce più antiche alle ultime eruttate:

Silice 74,11 % 69,66 % 48,71 %

Abich (4) ed altri analizzatori provarono lo stesso per le rocce di Dalheim, di Chimborazo, Antisana, Pichinca, Teneriffa, Kamschatka, Tungaragua, Riobomba, dell'Islanda, ecc. Quindi, generalizzando, io dico che tutti i vulcani del mondo nei primordî della loro attività eruttarono prodotti di composizione analoga a quelli dei vulcani d'Italia e che le trachiti dell'Ararat, delle Cordigliere, ecc., come alcune delle nostre, sono analoghe al vero granito. Ma il magma trachitico venne poi modificato nelle successive eruzioni dai residui della evaporazione delle acque del mare, e dalle rocce sedimentarie, e le rocce moderne, o le ultime eruttate dai vulcani dei due emisferi contengono le seguenti quantità di silice per cento:

Islanda	Armenia	Vesuvio	Bolsena	Etna	Antille	Assab	Sardegna
48,47	48,47	48,83	48,75	48,45	48,71	46,67	48,00
(Bunsen)	(Abich)	(Ricciardi)	(Ricciardi)	(Ricciardi)	(Deville)	(Ricciardi)	(Doelter)
Viterbo	Montefiascone	Ventotene	Ernici	I. Ferdinandea.		Pantelleria. M. Berici.	Val di Noto
48,30	48.23	49,42	47,59	49.24	49,35	48,11	47,50
(Ricciardi)	(Ricciardi)	(Doelter)	(Speciale)	(Foerstner)	(Foerstner)	(Speciale)	(Ricciardi, Speciale)

Queste quantità di silice riscontrate nelle rocce dei vulcani che sono agli antipodi tra di loro, dimostrano che il fenomeno della vulcanicità è simile in tutte le parti degli emisferi e che la materia prima che elaborano è la stessa, è unica, è granitica.

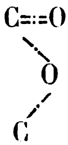
Laboratorio Chimico del. R. Istituto tecnico di Reggio Emilio. Aprile 1887.

---

(4) Recherches sur les roches d'origine volcanique. Annuales des Mines. Paris 1842, t., 2 p. 579.

Ricerche sul gruppo della canfora (1):

Nota III. del Dr. LUIGI BALBIANO.

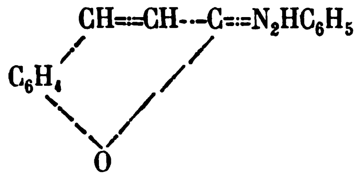
Il nuovo composto *canfildifenildidrazina* che ottenni dalla bromocanfora e dalle due clorocanfore fisicamente isomere di Cazeneuve mi dimostrava, come accennavo nell'ultima nota presentata l'anno passato all'Acc. dei Lincei, che in questi derivati di sostituzione della canfora, l'ossigeno era contenuto nella loro molecola sotto forma di carbonile acetonico od aldeidico. Un'obbiezione mi si potrebbe fare ora a questa conclusione perchè nel giugno passato V. Meyer, in occasione di una ricerca preliminare *Su alcune reazioni dei lattoni* (Berl. Ber. 1886, p. 1709) ha dimostrato che la ftalide, contenente l'aggruppamento  lattonico dà colla fenilidrazina la stessa reazione che danno le aldeidi e gli acetoni, mentre l'idrossilamina non reagisce con questo composto. Da ciò, il Meyer conclude che solo l'idrossilamina caratterizza l' ossigeno acetonico ed aldeidico, mentre la fenilidrazina non serve a questo scopo. Rimane il dubbio da queste ricerche preliminari, che verranno proseguite nel laboratorio chimico dell' Università di Lipsia dal Wislicenus, quale dei due atomi di ossigeno sia sostituito dal residuo fenilidra-

(1) Nella nota presentata all'accademia dei Lincei nella Seduta del 7 Febbraio 1886 e pubblicata nella *Gaz. chimica Italiana* T. 16 p. 132 sono incorso in un' errore che debbo ora rettificare. A p. 138 dò l'analisi del bromidrato di fenilidrazina ed invece di riferire la determinazione del bromo di detto composto ho copiato una determinazione di bromo della bromocanfora. Si deve sostituire perciò la seguente determinazione:

gr. 0,1679, di sostanza calcinati con CaO richiesero cc. 88 di soluzione normale di Ag, ossia in 100 parti:

	trovato	calcolato per $C_6H_5N_2H_3.HBr$
Br	41,92	42,32

zinico, e nel caso che fosse l'ossigeno sotto forma di ossido d'etilene, questo sarebbe un fatto importantissimo da obbiettare alla conclusione che ho avanzato per la forma dell'ossigeno della bromocanfora. È bensì vero che nello stesso fascicolo dei Rendiconti della Società chimica Tedesca il Tiemann (Berl. Ber. 19, 1665) ha dimostrato che la cumarina non reagisce colla fenilidrazina, mentre la tiocumarina dà il composto



con sviluppo di idrogeno solforato, epperciò in questo composto l'ossigeno ad ossido di etilene non entra in reazione, tuttavia esperienze dirette, che dimostrino la inattività o la possibilità di reagire di un tale ossigeno colla fenilidrazina, non furono intraprese e prima che il Meyer pubblicasse la sua nota, volevo appunto risolvere tale questione, a ciò spinto specialmente dalla lettura dei lavori del Reissert (Berl. Ber. 17, 1451) che completano le ricerche del Tiemann sulle cianidrine delle aldeidi e degli acetoni. Risulta da queste esperienze che il residuo fenilidrazinico monovalente può sostituire un ossidrile alcoolico. Difatti dalle cianidrine delle aldeidi e degli acetoni, nelle quali è reso probabile l'aggruppamento $= C\begin{matrix} \diagup OH \\ \diagdown CN \end{matrix}$, perchè si forma un acido alcole nell'idratazione, il Riesert passa a composti che contengono l'aggruppamento $= C\begin{matrix} \diagup N_2H_2C_6H_5 \\ \diagdown CN \end{matrix}$, dove l'ossidrile è stato sostituito dal residuo fenilidrazinico monovalente.

Ora se nella bromocanfora l'ossigeno fosse sotto forma di ossidrile o di ossido d'etilene, il nuovo composto idrazinico sarebbe rappresentato dalle formole seguenti.

$$\text{I}\quad C_{10}H_{14}\begin{matrix} \diagup OH \\ \diagdown Br \end{matrix} \quad \text{corrisponde} \quad C_{10}H_{14}\begin{matrix} \diagup N_2H_2C_6H_5 \\ \diagdown N_2H_2C_6H_5 \end{matrix}$$

$$\text{II}\quad C_8H_{15}\left\{\begin{matrix} C\diagdown \\ C\diagup \\ Br \end{matrix}\right. \!\!>O \quad \text{corrisponde} \quad C_8H_{15}\left\{\begin{matrix} C\diagdown \\ C\diagup \\ \diagdown N_2H_2.C_6H_5 \end{matrix}\right. \!\!>N_2H.C_6H_5$$

Ho studiato perciò il comportamento di questo derivato idrazinico con diversi reagenti per tentare di risolvere la quistione propostami.

Il composto idrazinico sciolto in alcoole e bollito per più ore con una soluzione concentrata di idrato potassico pure nell'alcool rimane inalterato; così pure una soluzione alcoolica di derivato idrazinico riscaldata e trattata con amalgama di sodio al 4 % non subisce alcuna riduzione, e dopo si riottiene il composto primitivo inalterato.

Azione dell'acido cloridrico sulla canfildifenildiidrazina.

L'acido cloridrico gassoso e secco gorgogliando attraverso ad una soluzione eterea di composto idrazinico, precipita una sostanza resinosa gialla, la quale filtrata e ridisciolta in alcoole deposita, coll'aggiunta di etere, una piccola quantità di cloridrato di fenilidrazina misto a cloridrato di anilina. La soluzione eterea primitiva viene distillata ed il residuo rosso-bruno catramoso sottoposto alla distillazione in corrente di vapore. Passa una piccolissima quantità di una sostanza gialla cerosa e nel matraccio la resina diventa nera. La soluzione acquosa filtrata ed evaporata convenientemente, lascia depositare col raffreddamento un sale cristallizzato che è una mescolanza di cloridrato di anilina e di ammoniaca.

Tentai le decomposizione con acido cloridrico acquoso in diverse condizioni di temperatura e con soluzioni acide di differente concentrazione, al fine di evitare od almeno di diminuire la resinificazione del composto, ma sempre inutilmente; infine decomposi il composto idrazinico nel modo seguente.

Gr. 50 di composto finamente polverizzato vengono introdotti poco alla volta e agitando in 250 cc. di acido cloridrico fumante: la polvere appena giunge a contatto dell' acido acquista un colore rosso e si formano dei grumi di resina che si sciolgono difficilmente. La miscela viene sottoposta all'azione del vapor d'acqua e passa col vapore una quantità trascurabile di materia gialla cerosa che all'aria si resinifica, assumendo una colorazione rosso-bruna, mentre nel matraccio la resina diventa nera ed il liquido diventa rosso cupo. Si separa la resina per filtrazione, ed il filtrato acido viene reso alcalino con soluzione concentrata di idrato potassico ed agitato ripetutamente con etere per avere le basi libere. L' acqua alcalina si sottopone di nuovo alla distillazione in corrente di vapore; distilla col vapore dell'ammoniaca che viene raccolta nell'acido cloridrico, mentre nel pallone si deposita nuova quantità di

resina. La soluzione cloridrica concentrata convenientemente viene precipitata frazionatamente con cloruro platinico e delle cinque frazioni ottenute determinata la quantità di platino.

I.	frazione	Pt	%	43,43	Teoria per $(NH_4Cl)_2PtCl_4$
II.	»	»	»	43,92	
III.	»	»	»	43,58	Pt % 43,84
IV.	»	»	»	43,96	
V.	»	»	»	43,95	

La soluzione eterea delle basi si dissecca con idrato potassico fuso, si distilla l' etere, ed il residuo liquido si sottopone alla distillazione frazionata. Le prime porzioni del distillato odorano di ammoniaca; il termometro sale rapidamente a 175°, e quasi tutto il liquido passa nei limiti di temperatura 175-210°; rimane nel pallone un piccolo residuo catramoso. La porzione 175-210° si salifica con acido ossalico, e la soluzione degli ossalati convenientemente concentrata lascia depositare dapprima delle lamine splendenti, che ricristallizzate dall'acqua vennero riconosciute per ossalato d' anilina. Difatti:

gr. 0,3326 sostanza CO_2 gr. 0,7363 H_2O gr, 0,1809

gr. 0,3793 $V^{756,2}_{13,5}$ cc. 34 V^{76}_{0} cc. 31,8

ossia in 100 p.

	trovato	calcolato per $(C_6H_5NH_2)_2C_2H_2O_4$
C	60,37	60.86
H	6,04	5,79
N	10.53	10,14

Le acqui madri diedero , colla concentrazione , l'ossalato di fenilidrazina, che venne depurato per ricristallizzazioni successive.

gr. 0.1058 sostanza $V^{762,5}_{14}$ cc. 168 V^{76}_{0} 15,8

Trovato	Calcolato per $(C_6H_5N_2H_3)_2C_2H_2O_4$
N % 18,75	18,30

Giova qui osservare che in questo caso ho ottenuto depositato nel frazionamento dapprima l' ossalato di anilina ed in seguito quello di fenilidrazina, mentre nella nota presentata all'Acc. dei Lincei il 7 febbraio dell'anno passato, scrivevo di separare nello stesso modo le due basi, ma primo a depositarsi era l'ossalato di fenilidrazina ; in quella mescolanza però i due ossalati si trovavano in quantità presso a poco eguale, mentre nel caso presente si ha una gran quantità di ossalato di anilina ed una piccola quantità di ossalato di fenilidrazina.

Il residuo nero resinoso rimasto fisso alla distillazione in corrente di vapore, col raffreddamento diventa duro e si lascia polverizzare facilmente; lavato ripetutamente con acqua e disseccato sull'acido solforico, pesa all' incirca la metà del composto idrazinico adoperato. Questo residuo, contiene un nitrile che non potei separare per quanti tentativi abbia fatto, ma ne accertai la presenza mediante il cloridrato della base che dà all'idrogenazione.

Ho tentato anche di avere l' acido corrispondente coll'idratazione, bollendo la resina con una soluzione alcoolica di idrato potassico, ma una ebollizione prolungata lo decompone parzialmente, ed in fine si ottiene una mescolanza di acidi, dalla quale mescolanza, sia per la poca quantità di materia, sia perchè i loro sali sono incristallizzabili, non ho potuto separare niente di definito.

Bollendo quindi per più giorni la soluzione alcoolica della resina con una soluzione alcoolica concentrata d'idrato potassico fino a cessazione dello sviluppo di ammoniaca , eliminando in seguito l'alcole colla distillazione e trattando con acqua il residuo , si ha la soluzione acquosa dei sali potassici che decomposta con acido solforico diluito ed estratto l'acido libero con etere, questi rimane, evaporato l'etere, sotto forma di un liquido denso oleoso colorato in giallo rosso, che non presenta segno di cristallizzazione anche per prolungato soggiorno in un'essiccatore. Questo liquido si scioglie nell'idrato baritico, ed eliminando l'eccesso di idrato alcalino terroso con anidride carbonica a caldo, si ha una soluzione colorata in giallo chiaro, che all'evaporazione lascia un sale di bario, amorfo simile alla colla.

L' analisi di questo sale che contiene anche dell' azoto , non conduce a nessuna formola determinata. La soluzione acquosa precipita coll' acetato di piombo dando un composto piombico bianco sporco, che contiene dell'azoto e che pure è una mescolanza. Col nitrato di argento la soluzione dei sali baritici dà un precipitato bianco fioccoso , che subito si annerisce e deposita dell' argento metallico.

Coll'acetato di rame la soluzione baritica dà un precipitato gelatinoso verde chiaro, che ben lavato ed essiccato alla temperatura ordinaria in corrente di aria secca, si presenta sotto forma di una polvere verde simile all' arsenito e che all' analisi si rilevò essere una mescolanza: anche questo sale contiene dell'azoto.

Idrogenazione del nitrile.

Ho seguito il metodo di Ladenburg (Berl. Berichte T. 18, p. 2956) per compiere l'idrogenazione del nitrile, solo che invece di adoperare sodio ho impiegato l'amalgama di sodio al 4 %. Ho sciolto la resina in alcole assoluto e alla soluzione riscaldata ho aggiunto piccoli pezzi di amalgama agitando. La soluzione colorata in verde giallo scuro, si chiarisce e passa ad un colore giallo rosso chiaro. Sospesi allora l' azione dell' amalgama di sodio, e la soluzione alcolica versai in soluzione diluita di acido cloridrico. Si eliminò l'alcole in corrente di vapore e la soluzione, filtrata dalla materia resinosa, venne decomposta con un leggero eccesso di idrato potassico e la base estratta con etere. La soluzione eterea della base, lavata ripetutamente per agitazione con acqua, venne in seguito salificata agitando l' etere con soluzione acquosa diluita di acido cloridrico. La soluzione del cloridrato colorata in giallo-bruno, venne evaporata a bagno maria, ed il residuo consta di una sostanza cristallina impregnata di un po' di sostanza vischiosa, che si eliminò disseccandolo sopra una mattonella di porcallana porosa.

Il cloridrato quasi bianco e disseccato nel vuoto sull'acido solforico si trattò con poco alcole assoluto freddo, nel quale è molto solubile, e la soluzione alcoolica filtrata dalla piccola porzione indisciolta si precipita coll' etere. Si ripete un paio di volte la stessa operazione, ed infine si dissecca il cloridrato nel vuoto sull'acido solforico. La quantità di cloridrato è piccola da 25 grammi di sostanza resinosa ne ottenni all'incirca un grammo.

All'analisi diede il seguente risultato:

I. gr. 0,1971 sostanza CO_2 gr. 0,1408 H_2O gr. 0,1508

II. gr. 0,1141 « CO_2 gr. 0,2418 H_2O gr. 0,0852

III. gr. 0,1334 azoto $V_{12}^{757,5}$ cc. 14 V_{0}^{76} cc. 13.22

IV. gr. 0,198, richiesero cc. 11,8 di soluzioni normale di argento.

Da questi dati si calcola:

C	56,92	57,71	—	—
H	8,47	8,29	—	—
N	—	—	12,44	—
Cl.	—	—	—	21,15

Per un composto rappresentato dalla formola $C_{16}H_{27}N_3Cl_2$ si calcola in 100 parti.

$$C = 57,83 \qquad H = 8,13 \qquad N = 12,65 \qquad Cl = 21,38$$

Un tale composto sarebbe un cloridrato di canfilfenilidrazinamina, ossia il cloridrato di canfilamina che Goldschmidt ottenne dal nitrile canfolenico, nella quale un atomo di idrogeno è sostituito dal residuo monovalente della fenilidrazina

$$C_9H_{15}CH_2NH_2 \qquad C_9H_{14}\begin{cases} CH_2NH_2 \\ N_2H_2C_6H_5 \end{cases} = C_{16}H_{25}N_3$$

canfilamina canfilfenilidrazinamina

Il cloridrato di questa base si ottiene per precipitazione coll'etere sotto forma di fiocchi cristallini, formati da aghi finissimi simili all'amianto, solubilissimi nell'acqua; fonde a 155-157° in un liquido leggermente giallo. La soluzione acquosa del cloridrato riduce a caldo il liquido di Fehling ed il cloruro d'oro. Col cloruro di platino la soluzione alcoolica concentrata e coll'aggiunta di etere dà un precipitato cristallino giallo che poco a poco si colora in nero per riduzione; così pure una soluzione di cloruro di mercurio viene ridotta lentamente.

La soluzione acquosa del cloridrato decomposta con idrato potassico separa la base allo stato liquido, di odore ammoniacale ed aromatico nello stesso tempo; la base libera assorbe l'anidride carbonica dando un carbonato confusamente cristallizzato.

Ho pure tentato la decomposizione della combinazione idrazinica con acido bromidrico e col cloruro di acetile, ma senza ottenere un rendimento migliore.

Dalle esperienze suesposte risulta che i prodotti di decomposizione della canfildifenildiidrazina sono grandi quantità di anilina e di ammoniaca, piccola quantità di fenilidrazina e di una sostanza che bollita con idrato potassico svolge ammoniaca e dà acidi, e che all'idrogenazione dà la base $C_{16}H_{25}N_3$ ed inoltre sostanze resinose indefinite.

La formazione di anilina sta in stretta relazione colla sostanza che idrogenata dà la base $C_{16}H_{25}N_3$.

$$C_9H_{15}N_2H_2C_6H_5 = C = N - NHC_6H_5 +$$

$$+ HCl = C_6H_5NH_2HCl + C_9H_{14}\begin{cases} C \equiv N \\ N_2H_2C_6H_5 \end{cases}$$

Questa è una reazione analoga a quella che dà la canfofenilidrazina (Rend. Acc. dei Lincei 1886, p. 101).

$$C_9H_{16} = C = N - N - C_6H_5 + HCl = C_9H_{15} - C \equiv N + NH_2C_6H_5Cl.$$

Possiamo quindi considerare questa sostanza come nitrile canfolenico, nel quale un atomo di idrogeno è sostituito dal resto monovalente della fenilidrazina.

Il nitrile canfolenico, come ha dimostrato Goldschmidt, dà coll'idrogenazione la canfilamina, così il nitrile fenilidrazinocanfolenico dà la canfilfenilidrazinamina.

$$C_9H_{15} - C \equiv N \quad + H_4 = C_9H_{15} - CH_2 - NH_2$$

$$C_9H_{14}\begin{cases} C \equiv N \\ N_2H_2C_6H_5 \end{cases} + H_4 = C_9H_{14}\begin{cases} CH_2NH_2 \\ N_2H_2C_6H_5. \end{cases}$$

La formazione di un nitrile corrobora sempre più l'idea che l'ossigeno della bromocanfora sia sotto forma di carbonilo.

Tuttavia nel fascicolo dei Rendiconti della società chimica tedesca uscito il 24 gennaio passato, R. Leuckart ed E. Bach descrivono la preparazione d' una bornilamina, alla quale assegnano la formola $C_8H_{14}\begin{cases} CH_2 \\ \vert \\ CNHH_2 \end{cases}$ ammettendo che la canfora sia rappresentata dalla formola $C_8H_{14}\begin{cases} CH_2 \\ \vert \\ C = O \end{cases}$ e questa base isomera della canfilamina di Goldschmidt, ottengono anche per riduzione diretta della canforossima, e tentano di spiegare l'isomeria delle due basi a questo modo:

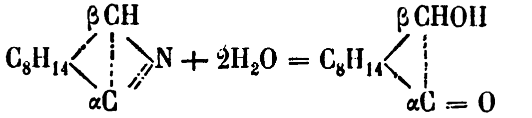
$$C_8H_{14}\begin{cases} \beta CH_2 \\ \vert \\ \alpha C = O \end{cases}$$

canfora

$$C_8H_{14}\begin{cases} \beta CH_2 \\ \vert \\ \alpha C = NOH \end{cases} - H_2 = C_8H_{14}\begin{cases} \beta CH \\ \vert \\ \alpha C \end{cases} > N.$$

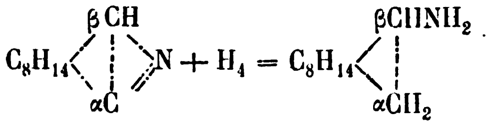
canforossima · anidride

Quest'anidride sarebbe il primo rappresentante dei metanitrili ed all'idratazione darebbe l'acido canfolenico

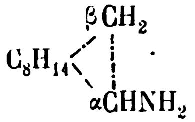


ac. canfolenico

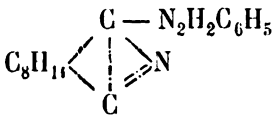
ed all'idrogenazione la canfilamina



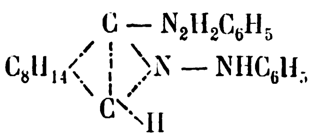
mentre la bornilamina sarebbe il derivato α diretto della canfora

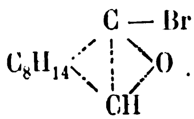


Secondo questo modo di vedere la base da me descritta potrebbe anche derivare da un metanitrile analogo



e logicamente si potrebbe ammettere per la canfildifenildiidrazina la formola:



derivante dalla bromocanfora  .

Questa formola spiegherebbe l'inattività della bromocanfora a reagire coll' idrossilamina e col cianato di fenile (R. Leuckart Berl. Ber. 20 p, 215). A questa conclusione però si oppone il fatto che la fenilidrazina finora non è dimostrato che reagisca coll'ossigeno ad ossido d' etilene, anzi pare il contrario perchè, come in principio scrivevo, la tiocumarina, che contiene quest'ossigeno, non dà

questa parte di reazione. Inoltre un'anidride $C_8H_{14}\left\langle \begin{array}{c} CH \\ \vdots \\ C \end{array} \right\rangle N$ ha proprietà basiche come ha annuciato V. Meyer (Berl. Ber. 19, p. 1614) e nessuna proprietà di nitrile; ed infine per l' acido canfolenico, benchè Kachler e Spitzer non lo ritengano un'acido, non possiamo finora dimostrare che veramente la sua funzione chimica sia quella di un'acetone e di un'alcole secondario. Se così fosse, col cloruro fosforico dovrebbe dare i composti

$$C_8H_{14}\left\langle \begin{array}{l} CClH \\ \vdots \\ CCl_2 \end{array} \right. \quad \text{oppure} \quad C_8H_{14}\left\langle \begin{array}{l} CHCl \\ \vdots \\ CO \end{array} \right. \quad \text{forse clorocanfora}$$

e coi cloruri acidi le canfore sostituite.

Sto appunto studiando in questa direzione l'acido canfolenico, e nello stesso tempo studio in qual modo si comportano composti ossigenati contenenti ossigeno ad ossido etilenico colla fenilidrazione.

Prima di terminare voglio osservare che la presenza dell'ammoniaca fra i prodotti di decomposizione del derivato idrazinico, lascia intravedere la possibilità di una trasformazione di esso in derivati dell' indolo (Fischer, Liebig's Annalen 236, pag. 116), e siccome per la formazione di questi derivati è necessario che il carbonilo sia attaccato ad un gruppo metile o metilene, così può la formazione di un derivato indolico gettare qualche luce sulla posizione del carbonilo nella molecola della canfora. Se nella decomposizione cogli acidi non mi fu possibile isolare un tale derivato, potrebbe darsi che fossi più fortunato adoperando come decomponente il cloruro di zinco; ed è quanto mi propongo di fare.

Laboratorio di Chimica generale della R. Università di Messina.

Sul clorocarbonato isopropilico e su alcuni suoi derivati;

di M. SPICA e G. DE VARDA.

Allo scopo di ottenere il carbammato isopropilico

$$C\begin{cases} O-C_3H_7 \\ =O \\ NH_2 \end{cases}$$

ed il fenilcarbammato isopropilico

$$C\begin{cases} O=C_3H_7 \\ =O \\ C_6H_5NH_2 \end{cases}$$

siamo partiti dal clorocarbonato isopropilico che ebbimo nel seguente modo. In un palloncino unito ad un apparecchio a ricadere, fecimo reagire sopra gr. 50 d'alcool isopropilico l'ossicloruro di carbonio che si svolgeva da un tubo a pressione ove era condensato. Esternamente questo tubo veniva raffreddato con neve ed in questo modo il gas si svolgeva abbastanza regolarmente. L'operazione durò sei ore , dopo il qual tempo si sospese. Il prodotto della reazione si presentò di un odore pungentissimo e mandava dei fumi bianchi.

Per aggiunta di acqua si separò uno strato oleoso , incoloro, facilmente volatile alla temperatura ordinaria , irritando gli occhi e promovendo la lagrimazione, d'odore che rammentava l'essenza di senape, sapore ributtante, insolubile in acqua e solubile in alcool ed in etere, pesante, che separammo per imbuto a chiavetta e che disidratammo facendolo digerire più giorni con cloruro di calcio fuso.

Non fu osservato un punto fisso d' ebollizione, mantenendosi essa dai 93° ai 120°.

Sopra una porzione di questa sostanza (circa gr. 5) sciolta in 2, 3 volumi di alcool a 98 $^0/_0$ fecimo reagire in apparecchio a ricadere in lieve eccesso una soluzione di gas ammoniaco a 54 $^0/_0$, la quale gocciolava da un imbuto a chiavetta.

Mano mano che la soluzione ammoniacale veniva in contatto

col clorocarbonato isopropilico si formava un precipitato bianco granuloso, con svolgimento di fumi bianchi e di calore.

Alla fine della reazione il precipitato, che si era formato da principio, era ridisciolto, ed il liquido limpido, che dovea contenere *carbammato isopropilico* e cloruro ammonico lo evaporammo a bagno maria.

Il residuo ottenuto venne trattato con alcool a 98° e rimase gran parte di cloruro ammonico indisciolto. L'alcool separato per filtrazione venne evaporato a b. m. e lasciato a cristallizzare. La massa bianca cristallina che ne rimase dopo la cristallizzazione, che doveva essere del carbammato isopropilico, conteneva ancora tracce di cloruro ammonico e per separarlo trattammo tutto con nuovo alcool a 98°, tenendo calcolo delle prime porzioni solubili. In questo modo ottenemmo il carbammato isopropilico abbastanza puro, mentre sul filtro rimase del cloruro ammonico impuro dell' etere in discorso.

Il carbammato così ottenuto si presenta in aghi bianchi leggeri debolmente igroscopici, solubili in acqua, alcool, etere, fusibili a 36-37°, inodori, di sapore fresco e piuttosto amari. Questa sostanza venne tenuta da 2 a 3 giorni nel vuoto con acido solforico e ci proponemmo farne l'analisi elementare; però ebbimo a constatare una grande difficoltà nel fare bruciare tutta la sostanza che veniva posta nel tubo a combustione, e dopo varii tentativi riuscimmo ad avere risultati soddisfacenti mescolando la sostanza con cromato di piombo.

Gr. 0,214 di sostanza diedero gr. 0,3659 di CO_2 e gr. 0,17 di H_2O, cioè un per cento di

C	H
46,63	8,82

La teoria per un composto della formola

$$C\begin{cases} O-C_3H_7 \\ =O \\ NH_2 \end{cases}$$

richiede un per cento di

C	H
46,601	8,73;

sicchè abbiamo stabilito che il prodotto ottenuto e da noi analiz-

zato era il carbammato isopropilico, ottenuto secondo l' equazione seguente:

$$C\begin{cases} O-C_3H_7 \\ =O \\ Cl \end{cases} + 2NH_3 = C\begin{cases} O-C_3H_7 \\ =O \\ NH_2 \end{cases} + NH_4Cl.$$

Fenilcarbammato isopropilico

Partendo da una porzione di clorocarbonato isopropilico eguale a quella adoperata per formare il carbammato facendo reagire, sempre in apparecchio a ricadere ed in soluzione alcoolica, dell'anilina nel rapporto di due molecole per ogni molecola di clorocarbonato.

Durante la reazione ebbesi leggero sviluppo di calore ed alla fine il liquido si presentò rossastro, con odore poco pungente.

Evaporammo questo liquido a b. m., ed alla fine la sostanza si rapprese in massa amorfa, quasi untuosa. Questa massa, secondo lo prevedeva la teoria, doveva risultare di cloridrato d'anilina e di fenilcarbammato isopropilico.

Per separare il cloridrato d'anilina, siccome anco esso come il fenilcarbammato è solubile in acqua, alcool, etere; approfittammo della sua solubilità maggiore nell'acqua e trattammo con questa a freddo tutta la massa polverizzata.

Per evaporazione del filtrato rimase una sostanza cristallina che fuse a 191-192° e potemmo costatare essere il cloridrato d'anilina. La parte rimasta sul filtro ci proponemmo di purificarla convenientemente onde sottoporla all'analisi.

Provammo a cristallizzarla dall'acqua, però ad una temperatura relativamente bassa fondeva in seno ad essa in una specie di olio pesante che solidificava col raffreddamento alla temperatura ordinaria.

Visto che dall' acqua sola non cristallizzava che difficilmente, tentammo cristallizzarla dall' acqua alcoolica e a tal scopo sciogliemmo un po' di sostanza in alcool a caldo e precipitammo per aggiunta di acqua. Il liquido in questo modo si emulsionava, e dopo un periodo di tempo, che andò dai dieci ai venti giorni, da questa soluzione si separò una sostanza in cristallini leggeri, bianchi, aghiformi, con abito prismatico, solubili in alcool, etere, cloroformio, insolubili in acqua fredda, fusibili a 42-43°, d'odore leggermente aromatico e sapore caustico piccante. Dalla soluzione alcoolica si ottiene lo stesso composto, ma i cristalli riescono con una tinta bianco-sporca ed ammassati a fiocchetti.

Questa sostanza fu tenuta per parecchi giorni nel vuoto ed

indi analizzata. Per l'analisi seguimmo lo stesso procedimento che per l'etere avanti descritto, ed ebbimo i seguenti risultati:

Gr. 0,241 di sostanza fornirono gr. 0,5915 di CO_2 e gr. 0,167 di H_2O: cioè un per cento di

C	H
66,93	7,69;

la teoria per un composto della formola

$$C \begin{cases} O-C_3H_7 \\ =O \\ C_6H_5NH \end{cases}$$

richiede :

C	H
67,039	7,262 .

dai quali risultati potemmo dedurre che l'etere da noi esaminato era il fenilcarbammato isopropilico.

R. Istituto di chimica farmaceutica e tossicologica dell'Università di Padova, marzo 1887.

Su alcune uretane isopropiliche;

di MATTEO SPICA.

In occasione dello studio di alcuni composti isopropilici che ho intrapreso, avendo avuto a diposizione nuova quantità di clorocarbonato isopropilico, di cui feci la preparazione ed alcuni derivati in compagnia del sig. De Varda , volli rivedere meglio le proprietà fisiche di questo composto ed esaminare pure il comportamento rispetto alle due naftilammine.

L'etere allo stato puro si presenta come un olio incoloro, mobilissimo, d'odore molto irritante, insolubile nell'acqua e e solubile nell'alcool e nell' etere. Bolle alla temperatura di 94-96° ed ha un peso specifico di 1;144 rispetto all' acqua alla temperatura di 4° C.

Azione sopra l'α-naftilammina

Adoperai clorocarbonato isopropilico ed α- naftilammina nel rapporto ponderale di una molecola del primo, per due molecole della seconda. Nella soluzione alcoolica fatta con alcool a 98 %, di quest' ultima, andai versando poco per volta la soluzione del clorocarbonato. Pria di finire l'operazione la massa si rapprese in una poltiglia rosso bruna, criatallina; continuai a versare tutta la soluzione e scaldai per poco a b. m., indi lasciai riposare e filtrai. Sul filtro rimase una massa di minuti cristalli tinti in roseo, mentre il liquido alcoolico, che filtrava, era di un rosso-violaceo.

Ciò che rimase nel filtro per varii lavaggi con alcool a 98 % restò bianco o quasi.

Il liquido che filtrava lo andavo evaporando separatamente in ogni lavaggio.

La massa rimasta nel filtro ebbi a constatare essere cloridrato di α-naftilammina, infusibile e sublimabile.

Quello che cristallizzò per evaporazione dell' alcool era un po' violaceo forse per impurezza. Onde purificare questo prodotto, lo trattai prima con acqua, per eliminare così tutto il cloridrato di α-naftilammina, ed il residuo lo feci cristallizzare parecchie volte dall'alcool, liberando in questo modo il prodotto di qualche traccia di α-naftilammina, che poteva contenere.

Il prodotto puro si presenta cristallizzato in aghi leggeri, aggruppati attorno ad un centro, di colore bianco debolmente violaceo tendente all'azzurro, un po' alterabili per azione della luce e fondono a 78-79° C., di sapore aromatico pungente, e solubili in alcool, etere, cloroformio e solfuro di carbonio.

Dalla soluzione alcoolica per aggiunta di acqua precipita la stessa sostanza in cristalli minutissimi e bianchi.

Dopo averla lasciata per 4 o 5 giorni nel vuoto feci l'analisi di questa sostanza, mescolandola con cromato di piombo, ed ebbi i seguenti risultati:

Or. 0,2766 di sostanza fornirono gr. 0,7427 di CO_2 gr. 0,17 di H_2O, cioè un per cento di:

C	H
73,23	6,82.

Un composto della formola

$$C{=}O\begin{matrix}\diagup O-C_3H_7\\ \\ \diagdown NHC_{10}H_7\end{matrix}$$

richiede un per cento di

C	H
73,36	6,55

Quindi il composto da me analizzato è l'α-naftilamminearbammato isopropilico avutosi secondo l'equazione

$$C{=}O\begin{matrix}\diagup O-C_3H_7\\ \\ \diagdown Cl\end{matrix} + 2C_{10}H_7NH_2 = C{=}O\begin{matrix}\diagup O-C_3H_7\\ \\ \diagdown NHC_{10}H_7\end{matrix} + C_{10}H_7NH_2HCl.$$

Azione sulla β-naftilammina.

Condussi l'operazione come per l'α-naftilammina. Dopo avere versato la soluzione alcoolica di β-naftilammina sul cloro-carbonato isopropilico, scaldai un po' il matraccino contenente il prodotto di reazione a b. m. — Per raffreddamento si depositarono alcuni cristallini, che dal punto di fusione sopra i 230° ebbi a constatare essere di cloridrato di β-naftilammina; filtrai ed il liquido alcoolico venne evaporato a b. m. Ciò che rimase era una massa in parte cristallina, grigiastra.

Trattai tutto con acqua ripetute volte onde eliminare il cloridrato di β-naftilammina, e quel che rimase insolubile provai a cristallizzarlo dall'alcool a 98 $^0/_0$. In tal modo ottenni una bella sostanza cristallizzata in lunghi aghi aggruppati a stella, bianchi tendenti al rossastro, un po'alterabili alla luce, di sapore pungente, solubili in alcool, etere, cloroformio e solfuro di carbonio, che fondono a 70° C. Provai a cristallizzare precipitando con acqua la soluzione alcoolica ed ottenni dei cristalli minutissimi ed anco essi fusibili a 70°.

Dopo aver tenuto per parecchi giorni questa sostanza nel vuoto ne feci l'analisi mescolandola con cromato di piombo ed ebbi i seguenti risultati:

Gr. 0.3053 di sostanza fornirono gr. 0,8235 di CO_2 e gr. 0,185 di H_2O.

Cioè per cento

C	H
73,56	6,73

La teoria per un composto della formola

$$C\begin{cases} -O-C_3H_7 \\ =O \\ -NHC_{10}H_7 \end{cases}$$

richiede un per cento di

C	H
73,36	6,55 .

Quindi ho ragione di credere che questo prodotto da me analizzato era il β-naftilammincarbammato isopropilico isomero al composto precedentemente descritto, ed ottenuto per una reazione simile.

Ciò che parmi degno d' attenzione per questi derivati delle naftilammine è la differenza nei punti di fusione: Mentre la β-naftilammina fonde a temperatura superiore dell'α composto, per le sostanze da me descritte il derivato α fonde a temperatura più elevata di quello β, come in generale avviene per le naftalidi.

Istituto chimico-farmaceutico della R. Università di Padova, marzo 1887.

Azione dell'ammoniaca sull'etere bromosuccinico;

nota di G. KOERNER e A. MENOZZI.

L' asparagina, quantunque per tutte le sue trasformazioni è indubbiamente legitimata come acido amido-succinammico, non è finora ottenuta per sintesi diretta dall'acido succinico. Ciò desta non poca meraviglia inquantochè la scienza indica chiaramente la via che dovrebbe condurre dall'acido succinico all'asparagina. Tale lacuna è tanto più sensibile, poichè l'asparagina, l'acido aspartico, la succinammide, la corrispondente immide, l'acido succinammico, il malammico, la malammide, ecc., costituiscono il gruppo di sostanze ordinariamente scelte dall'insegnante per illustrare proprietà,

relazioni e modo di formazione delle ammidi complete e parziali, come degli altri ammidoderivati degli acidi bibasici. Il realizzare la suddetta sintesi, oltre al colmare l'accennata lacuna, presenta anche uno speciale interesse sotto il punto di vista delle proprietà ottiche e cristallografiche dell'asparagina da ottenersi, essendo l'acido succinico, come è noto, otticamente inattivo e oloedrico mentre l'asparagina naturale è otticamente attiva ed emiedrica.

Questi fatti diedero occasione alle ricerche che andiamo ad esporre.

Abbiamo studiato l'azione dell'ammoniaca sull'etere bromosuccinico, sperando di arrivare in tal modo per una via più breve e diretta dall'acido succinico all'asparagina. L'esperimento diede un risultato non in tutto conforme alle previsioni, ma non per questo meno interessante.

L'azione dell'ammoniaca procede in modo diverso, a seconda che si tratta della soluzione acquosa od alcoolica, e a seconda che la si fa agire a freddo o a caldo, come ora descriveremo.

Azione dell'ammoniaca acquosa. — Mescolando etere bromosuccinico (1 vol.) e ammoniaca acquosa concentrata (4 vol.) e abbandonando la miscela a sè in vaso chiuso ed alla temperatura ordinaria, agitando di tempo in tempo, si osserva dopo qualche ora la formazione di una sostanza bianca, la cui quantità aumenta per parecchi giorni. Questa sostanza, lavata con acqua fredda e cristallizzata dalla bollente, si separa in cristalli bianchi aghiformi aggruppati a guisa di foglie di felce. L'analisi e le trasformazioni del prodotto dimostrano che essa non è altro che *fumarammide*.

Difatti:

Gr. 0,2839 di sostanza diedero c. c. 58,6 di azoto a 13° c. e sotto 760 mm, 7.

(Determinazione col metodo Dumas); ossia per cento:

24,41 invece di 24,56

richiesti dalla formola $C_4H_6N_2O_2$ della fumarammide.

La sostanza trattata con soluzione di idrato di bario, svolge a caldo due molecole di ammoniaca per una di prodotto e fornisce fumarato di bario.

Gr. 2,75 di sostanza diedero in tal modo gr. 0,786 di ammoniaca corrispondenti ad ammoniaca per cento:

29,1 invece di 29,8

richiesti dalla fumarammide.

La soluzione risultante, dopo eliminazione del bario con acido solforico, deposita, in seguito a conveniente concentrazione, cristalli di acido fumarico, riconoscibili pel caratteristico aspetto e le ben note loro proprietà.

Azione dell' ammoniaca alcoolica a freddo. — Sovrapponendo gr. 40 di ammoniaca alcoolica del 12 % a grammi 10 di etere bromosuccinico, contenuti in un tubo, si osserva immediatamente formarsi piccoli cristalli bianchi, lucenti, costituiti da bromuro ammonico che scompajono coll'agitazione. Dopo qualche tempo comincia anche in queste condizioni la separazione di *fumarammide*, come risulta dai fatti seguenti:

Gr. 0,1842 di sostanza fornirono col metodo Dumas c. c. 39 di azoto a 13° C. e sotto 753 mm; ossia:
azoto per cento 24,75 in luogo di 24,56 richiesti dalla formola $C_4H_6N_2O_2$.

La sostanza fatta bollire con soluzione di idrato baritico svolge tutto il suo azoto sotto forma di ammoniaca, producendo fumarato di bario.

Gr 2,4281 di sostanza diedero gr. 0,673 di ammoniaca, cioè: ammoniaca per cento 29,36 invece di 29,8 corrispondenti alla ammide fumarica.

Azione dell'ammoniaca alcoolica a caldo. -- Se si scalda senza indugio la miscela di etere bromosuccinico e di ammoniaca alcoolica, fatta nel rapporto or ora descritto, a 105-110° c., e ciò per 5 a 6 ore, trovasi nel tubo, dopo raffreddamento, una sostanza cristallina a fianco di un'altra amorfa semitrasparente dell'aspetto di vernice. Decantato il liquido alcoolico ammoniacale, e lavato il deposito aderente alle pareti del tubo con acqua fredda, per sciogliere la sostanza amorfa, e indi sciolto nell'acqua bollente il prodotto cristallino, per raffreddamento si ottengono aghi splendenti pochissimo solubili nell'acqua fredda, mediocremente nella calda e insolubili nell'alcool e nell'etere.

Gr. 299,645 di soluzione a 21°,5 c. lasciarono dopo evaporazione gr. 0,1337 di sostanza, per cui 100 acqua sciolgono a 21°,5 gr. 0,044.

La sostanza riscaldata al tubetto si altera verso 250° annerendosi.

La sua composizione è quella della fumarammide $C_4H_6N_2O_2$, dalla quale però differisce per tutte le sue proprietà e trasformazioni.

Gr. 0,2493 di sostanza diedero gr. 0,3856 di CO_2 e gr. 0,1190 di H_2O;

Gr. 0,1717 di sostanza fornirono col metodo Dumas c. c. 38,1 di azoto a 19° c. e sotto 742 mm.

Ossia:

	Trovato	Calcolato per $C_4H_6N_2O_2$
C per cento	42,19	42,10
H »	5,48	5,26
N »	24,86	24,56.

La sostanza, che come è già detto, differisce già pel solo aspetto dalla fumarammide, presenta anche un comportamento del tutto diverso. Fatta bollire con soluzione di barite svolge una sola molecola di ammoniaca, ossia metà di quella corrispondente all'azoto che contiene, e fornisce aspartato di bario.

Gr. 7,88 di sostanza fornirono gr. 1,1512 di ammoniaca pari ad ammoniaca per cento 14,61 invece di 14,9 corrispondenti alla metà dell'azoto contenutovi.

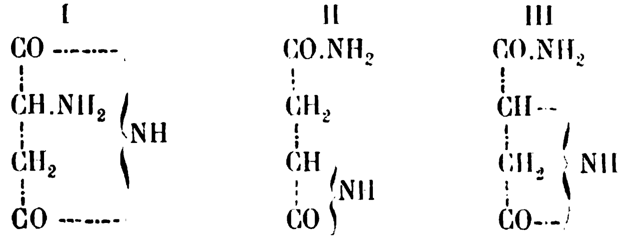
L' acido aspartico che così si ottiene, cristallizza assai bene, ed è otticamente inattivo ed identico a quello di Desaignes e Pasteur ed all'acido asparacemico preparato recentemente dal prof. Piutti, mescolando a parti uguali i due acidi aspartici ottenuti dalle due asparagine attive.

L'analisi ha dato i seguenti risultati:

	trovato	calcolato per $C_4H_7NO_4$
C %	35,86	36,09
H »	5,41	5,26
N »	10,82	10,53

Questa trasformazione della nuova sostanza isomera della fumarammide, le attribuisce con maggiore probabilità, la prima delle seguenti tre formole possibili in base alle trasformazioni da noi finora studiate:

I II III



Questa prima formola rappresenta l'immide aspartica non descritta finora.

Sotto questa ammissione abbiamo fatto agire l'ammoniaca acquosa in tubi chiusi a 100° c. sulla sostanza, nel concetto di trasformarla in asparagina, facendole assimilare in tal modo gli elementi di una molecola d'acqua. Il resultato fu conforme all'aspettativa. Dopo alcune ore di riscaldamento nelle condizioni accennate la sostanza è completamente trasformata, il che si riconosce dall'essersi disciolta.

Evaporando il liquido, il residuo acquista reazione acida, diventa sciropposo e contiene asparagina, nella separazione della quale riscontrammo da principio delle difficoltà, per essere essa accompagnata da un prodotto di reazione acida, che ne impedisce la facile cristallizzazione. L'aggiunta di alcool sino a intorbidamento ci ha fatto dapprima superare la difficoltà incontrata, dando luogo dopo qualche giorno alla formazione di un deposito cristallino, che ricristallizzato una volta, si presenta con tutti i caratteri dell'asparagina. Più facilmente però si riesce alla separazione di questa dallo sciroppo col precipitare la soluzione acquosa con acetato basico di piombo, che elimina la sostanza acida accompagnante l'asparagina. Il filtrato liberato dal piombo coll'idrogeno solforato e convenientemente concentrato, deposita in breve cristalli di asparagina. L'esame ottico della soluzione acquosa, come pure della soluzione ammoniacale assai più concentrata di questa, dimostrò che la sostanza è inattiva. Essa come l'asparagina naturale, contiene una molecola di acqua di cristallizzazione, che perde a 100° c., e possiede la composizione:

$$C_4H_8N_2O_3.H_2O.$$

Gr. 1,6426 di sostanza perdettero a 100° C.: gr. 0,1976 di acqua, corrispondenti a

12,03 per cento in luogo di 12

richiesti per una molecola di acqua su una di asparagina.

I. Gr. 0,2426 di sostanza secca diedero gr. 0,3229 di CO_2 e gr. 0,1374 di H_2O.

I. Gr. 0,1688 di sostanza secca diedero c. c. 31,8 di azoto a 17° e 757,5 mm di pressione.

II. Gr. 0,1978 di sostanza diedero c. c. 37,6 di azoto a 20° e sotto 749 mm di pressione.

Da cui si ha:

	trovato I.	II.	calcolato
C %	36,30	—	36,36
H »	6,29	—	6,06
N »	21,77	21,52	21,37

L'ingegnere Giuseppe La Valle dietro nostra preghiera si è assunto l'incarico di esaminare la sostanza cristallograficamente onde constatare se i cristalli sono oloedrici o se presentano emiedria, e ci ha comunicato quanto segue:

« Questa asparagina si presenta in cristalli e cristallini nitidissimi e perfettamente trasparenti, terminati e completi. Da un rapido esame ho osservato che alcuni ben grossi cristalli ed altri molto più piccoli presentano la combinazione (110), (021), (001). Alcuni sono appiattiti secondo una coppia della (110), nel qual caso questa si presenta striata o tramoggiata secondo i lati della faccia; mentre l'altra coppia è splendentissima, piana e di aspetto simile alle facce delle altre forme. Altri cristalli pur avendo la medesima combinazione, sono appiattiti secondo la pinakoide (001) ed allora è questa che presentasi striata o tramoggiata.

« Di cristalli con la suddetta combinazione ne ho osservati n. 14, e soli due con la combinazione (110), (021). Inoltre ho rinvenuto 4 cristalli, che mostrano la forma emiedrica k(1$\bar{1}$1) ossia *sinistrossa*, ed un solo cristallo con k(111) ossia *destrossa* ».

In una prossima comunicazione ritorneremo su questi fatti e sulle sostanze che fanno oggetto delle ricerche esposte, e che abbiamo pure ottenute da altri materiali e con altre reazioni.

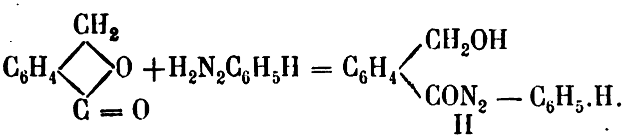
Sopra alcuni derivati del pirazolo;

nota preliminare del Dr. L. BALBIANO.

Nella nota presentata all' Accademia dei Lincei nella seduta del 7 febbraio p. p. accennavo in fine che mi riservavo di studiare l'azione della fenilidrazina su composti ossigenati contenenti l' ossigeno sotto forma di ossido di etilene, studio che s'era reso indispensa-

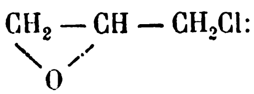
bile per poter arrivare ad una conclusione sulla forma dell'ossigeno della bromocanfora.

In questo frattempo Wislicenus (Berl. Ber. 20, p. 401) ha dimostrato che la reazione fra la ftalide e la fenilidrazina non avviene con eliminazione di acqua, come riteneva V. Meyer, ma invece si forma un prodotto di addizione di una molecola di ftalide ad una di fenilidrazina, e siccome la soluzione solforica di questo composto d'addizione, coll'aggiunta di una goccia di cloruro ferrico dà una colorazione rosso-violetta, e questa reazione è caratteristica secondo Bülow delle idrazidi acide, così l'ipotesi più semplice da farsi è che questo composto sia l'idrazide di un' acido o-ossimetilbenzoico.



Altri lattoni della serie grassa danno composti di addizione analoghi.

Ho scelto, per studiare la reazione sopra citata, un composto che, contenendo l'ossigeno sotto forma di ossido di etilene, avesse pure fra i suoi componenti un elemento alogeno, come la bromocanfora e nessun composto corrisponde meglio dell'epicloridina



della quale è stabilita bene la costituzione.

L'epicloridina reagisce colla fenilidrazina ed anche a temperatura poco elevata (50-60°), se si adoperano le due sostanze senza sciogliemti neutri, la reazione avviene violentemente. Per avere una reazione meno energica bisogna operare nel modo seguente:

Si aggiunge a gr. 10 di epicloridrina pura bollente a 116-117° gr. 24 di fenilidrazina, vale a dire per una molecola d' epicloridrina, due di fenilidrazina ed alla miscela si mescolano 30 cc. di benzina secca, indi si riscalda la soluzione a ricadere per 4 ore. Il liquido poco a poco s'intorbida pel deposito di una sostanza cristallizzata in belle lamine splendenti, solubile nell'acqua, che lavata con etere si riconosce essere cloridrato di fenilidrazina, per-

chè a freddo riduce la soluzione cupro-potassica ed all'analisi dà il seguente risultato:

gr. 0,1497 sostanza $V^{761,5}_{61}$ cc. 25 d'azoto V^{76}_{0} 23,1.

	Trovato	Calcolato per $C_6H_5N_2H_3HCl$
N %	19,38	19,37.

Senza separare il cloridrato di fenilidrazina si distilla la benzina a bagno d'olio, del quale si eleva gradatamente la temperatura fino a 140-160°; la benzina distillata è limpida, non contiene traccia d'acqua, solo quando tutto lo sciogliente è distillato, succede una reazione abbastanza viva e distillano all'incirca 2 cc. di acqua, mentre la massa assume una colorazione bruna.

Il prodotto della reazione viene distillato in corrente di vapore d'acqua, insieme al quale passa una sostanza liquida colorata in giallo d'oro più densa dell'acqua. Si estrae con etere, e la soluzione eterea viene ripetutamente agitata con acqua acidulata di acido cloridrico, infine disseccata con cloruro di calcio fuso e distillato lo sciogliente. Il residuo liquido bolle alla temperatura di 242-244° ed all'analisi dà i seguenti risultati:

I. gr. 0,3024 sostanza fornirono CO_2 gr. 0,8404, H_2O gr. 0,1608.
II. gr. 0,3877 » » CO_2 gr. 1.071, H_2O gr. 0,2045.

III. gr. 0,1975 diedero azoto V^{764}_{15} cc. 31,8 V^{76}_{0} cc. 29,9.

Da questi dati si calcola:

	I	II	III
C	75,79	75,05	—
H	5,88	5,85	—
N	—	—	19,01.

Un composto rappresentato dalla formola $C_9H_8N_2$ richiede in 100 p., C = 75,00 H = 5,55 N = 19,44.

Il composto $C_9H_8N_2$ è un liquido colorato in giallo chiaro, insolubile nell'acqua, solubile nell'etere, nell'alcole; si scioglie pure

nell'acido cloridrico fumante, ma diluendo la soluzione si separa di nuovo inalterato.

Alla soluzione cloridrica aggiungendo cloruro platinico precipita un cloroplatinato in belle lamine splendenti, che ricristallizzato dall'acqua si ha in belli aghi prismatici giallo-rossi.

All'analisi diede il seguente risultato:

Gr. 0,2776 di sostanza seccata a 100° lasciarono alla calcinazione gr. 0,0764 di platino.

Ossia, in 100 p.

	Trovato	Calcolato per $(C_9H_8N_2HCl)_2PtCl_4$
Pt	27,52	27,85.

Se una goccia di base si scioglie in 1 cc. di alcole ed alla soluzione calda si aggiunge un pezzettino di sodio, e terminata la reazione si acidifica con acido cloridrico e quindi si versa una goccia di soluzione di dicromato potassico, il liquido assume una bella colorazione violacea.

Il composto $C_9H_8N_2$ è una base terziaria perchè col joduro d'etile dà il joduro di un ammonio $C_9H_8N_2C_2H_5.I$.

Per preparare questo composto si fa digerire a 100° per 7 ad 8 ore la mescolanza della base e di ioduro d'etile fatta nel rapporto dei loro pesi molecolari.

Col raffreddamento si ottiene il nuovo composto cristallizzato in aghi raggruppati che si depurano ricristallizzadolo dall'acqua.

All'analisi diede il seguente risultato:

Gr. 0,1911 di sostanza seccata nel vuoto sull' acido solforico diedero cc. 15 di azoto alla pressione $H = 757$ ed alla temperatura $t = 15$.

ossia in 100 p.

	Trovato	Calcolato per $C_9H_8N_2C_2H_5I$
N	9,20	9,33.

Il comportamento della base $C_9H_8N_2$, come vedremo in seguito, mi dimostra che appartiene al gruppo di quelle sostanze che Knorr derivò dal pirazolo $C_3H_4N_2$, e sarebbe un fenilpirazolo, e quindi il ioduro quaternario è un joduro di feniletilpirazolammonio.

Questo joduro cristallizza dall'acqua in bei prismetti bianchi, duri, che si dispongono a penna sopra un'asse, è solubile nell'acqua, poco solubile nell' alcole ed insolubile nell' etere; fonde alla temperatura 116-117°.

La soluzione cloridrica proveniente dal lavamento della soluzione eterea della base, evaporata convenientemente, deposita col raffreddamento un cloridrato cristallizzato in belle lamine splendenti, che non è altro che cloridrato di anilina purissimo.

Difatti all'analisi, diede il seguente risultato:

sostanza gr. 0,1764 azoto $V^{761,5}_{15}$ cc. 16,1 V^{76}_{0} 14,9

	Trovato	Calcolato per $C_6H_5NH_2HCl$
N	10,16	10,85.

Il liquido giallo distillato col vapor d' acqua era quindi una mescolanza di fenilpirazolo e di anilina.

La parte acquosa rimasta fissa alla distillazione in corrente di vapore filtrata da un po' di materia resinosa ed evaporata, lascia separare col raffreddamento una sostanza cristallina che, depurata per successive cristallizzazioni dall'acqua, svolge ammoniaca quando si bolle con liscivia di potassa, ed all' analisi si riconosce essere cloruro di ammonio.

Difatti:

Gr. 0,1526 di sostanza, secca sull'acido solforico nel vuoto, richiesero per la precipitazione completa del cloro cc. 28,4 di soluzione normale di argento.

Ossia in 100 p.

	Trovato	Calcolato per NH_4Cl
Cl	66,06	66,35.

Dalle esperienze suesposte posso concludere che la reazione far l'epicloridrina e la fenilidrazina avviene in due fasi:

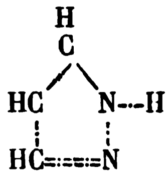
I. $C_3H_5OCl + 2C_6H_5N_2H_3 = C_3H_5ON_2H_2C_6H_5 + C_6H_5N_2H_3HCl$

II. $C_3H_5ON_2H_2C_6H_5 + C_6H_5N_2H_3HCl = C_6H_5NH_2 + NH_4Cl + H_2O + C_3H_3N_2C_6H_5$.

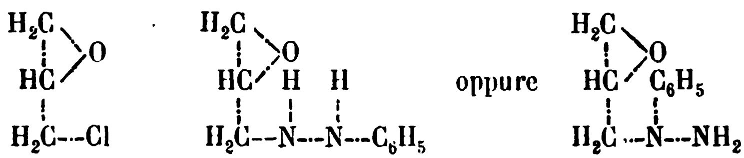
Il composto $C_3H_3N_2C_6H_5$ dà tutte le reazioni dei derivati pirazolici di L. Knorr (Liebig's Annalen 238, p. 202); difatti il cloridrato si decompone coll' acqua rimettendo in libertà la base; l'idrogeno nascente lo trasforma in derivato pirazolinico che cogli

ossidanti dà una colorazione violacea; si combina col joduro d'etile dando il joduro di un ammonio quaternario che dimostra essere uno degli atomi d'azoto sotto forma terziaria; infine lo stesso modo di formazione, assai semplice, m'indica essere un derivato monosostituito del pirazolo, un fenilpirazolo.

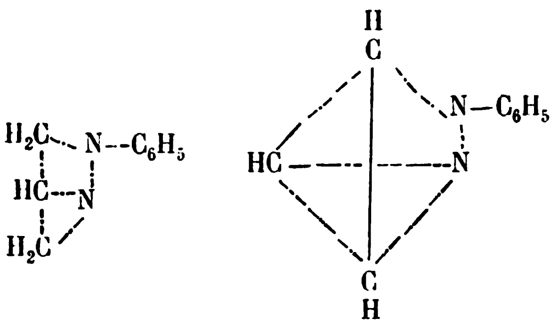
Riguardo alla costituzione del nucleo pirazolo, la genesi di questo composto mi dice chiaramente che i due atomi di azoto sono collegati a tutti e tre gli atomi di carbonio, e quindi differenzierebbe dal pirazolo di Knorr, nel quale i due atomi di azoto sono collegati a due soli atomi di carbonio, secondo lo schema:



Invece le trasformazioni dell' epicloridina si succedono con grande probabilità nel modo seguente:



epicloridrina 1° composto



derivato pirazolinico fenilpirazolo.

Esperienze che mi riservo di fare, generalizzando la reazione descritta in questa nota la quale reazione mi permette di ottenere derivati monosostituiti dal pirazolo, decideranno se veramente esi-

stono due serie di derivati pirazolici isomeri, oppure se nelle trasformazioni che li origina qualunque sia il loro meccanismo, il gruppo $C_3H_3N_2$ assume sempre la stessa struttura, dando luogo così ad una sola serie di derivati.

Nuove ricerche sulle asparagine;

nota di A. PIUTTI.

In seguito alla formazione impreveduta di *tre* difenilasparagine ftaliche nell'azione della difenilamina sull'acido ftalilaspartico, io tentai diverse reazioni per ottenere da esse le aparagine corrispondenti (V. Gazz. chim. XVI, 17). Non essendo riuscito in questo intento, credetti conveniente di studiare da vicino l'estrazione dell'asparagina dalle vecce germogliate e colsi perciò volentieri l'occasione di poterlo fare nella fabbrica del signor G. Parenti di Siena, che ringrazio per la cortesia con cui mise a mia disposizione tutto il materiale necessario.

Con un metodo di estrazione che descriverò in una memoria più particolareggiata, ottenni da 6500 kil. di vecce germogliate, circa 20 kil. di asparagina greggia e da essa, nelle successive cristallizzazioni, una porzione di circa 300 gr. che richiamò subito la mia attenzione per il pronunziato sapor dolce, sapore che conservava anche dopo ripetute cristallizzazioni e scomposizione coll'idrogeno solforato del composto ramico.

È noto che l'asparagina è insipida; questo sapor dolce accennava perciò alla presenza di un'altra sostanza. Esaminando infatti attentamente i cristalli ottenuti riconobbi che mentre alcuni portavano una faccetta emiedrica a sinistra ed erano di asparagina ordinaria, altri la portavano a destra ed erano appunto i dolci.

Essi mostravano tutti i caratteri chimici dell'asparagina ordinaria ed anche esattamente la sua composizione, ma la loro soluzione acquosa faceva invece ruotare a destra il piano di polarizzazione della luce; essi costituivano perciò una ***nuova asparagina*** isomerica a quella scoperta già 80 anni fa da Vauquelin e Robiquet.

Della esistenza di una seconda asparagina isomerica ne troviamo la previsione nel classico lavoro di Pasteur, sulle relazioni che passano fra la forma cristallina ed il fenomeno della polazzazione rotatoria, ove dice: « Il ne serait pas impossible qu'on découvrit un jour une substance qui aurait cette forme cristalline simmetrique de la forme de l'asparagine actuellement connue; il y aurait entre ces deux espèces d'asparagine la même relation qu'entre les deux acides tartriques droit et gauche » (Ann. de Ch. et Ph. 30, p. 72).

È singolare però che quattro anni più tardi Rammelsberg (Kristallogr. Chemie. Berlin 1855, p. 361), forse ricavando il disegno da un'antica projezione stereografica di Miller (Pogg. Ann. 36, 477), in cui è segnata la forma oloedrica P (111), descriva un cristallo emiedrico a destra, attribuendogli però la stessa rotatività a sinistra dell'asparagina ordinaria.

Sta perciò il fatto che sino ad oggi nessuno era riuscito ad isolare l'asparagina destrogira od almeno a riconoscerla come una specie distinta.

Il prof. Grattarola, che ebbe la cortesia di esaminare i cristalli delle due asparagine e ne studia ora cristallograficamente i derivati, ha recentemente pubblicato negli Atti della Società toscana di scienze naturali, vol. VIII, fasc. 2°, lo studio cristallografico di quella da me rinvenuta.

Le sue conclusioni sono, che la forma cristallina dell'asparagina dolce, salvo la differenza proveniente dalla posizione destra delle faccette emiedriche, è identica a quella dell'asparagina ordinaria, e, tenuto conto delle solite oscillazioni dei valori angolari, corrispondono anche perfettamente sistema cristallino e parametri fondamentali. Le differenti specie di abito, che si incontrano nell'una e nell'altra asparagina, completano la perfetta analogia. L'esame ottico ha fatto riconoscere che sono pure identici rispettivamente gli indici principali di rifrazione, la posizione del piano degli assi ottici e l'angolo assiale ottico apparente nell'olio e quello vero ricavato dalle note formole.

Le determinazioni del potere rotatorio fatte col grande polarimetro di Laurent nel Laboratorio di Fisica dell'Istituto superiore di Firenze mostrarono che la rotazione specifica delle due asparagine è sensibilmente la stessa, ma di segno contrario.

La prima questione, che si presentava nello studio delle due asparagine, era quella di stabilire se esse siano fisicamente isome-

riche, oppure se mostrino la diversità di costituzione chimica espressa dalle formale già più volte discusse :

$CO.NH_2$	$CO.NH_2$	
|	|	
CH_2	$CH.NH_2$	
|	|	
$CH.NH_2$	CH_2	
|	|	
COOH	COOH	(Kolbe, Grimaux, Guareschi)

Partendo da ciascuna asparagina ho perciò preparato due serie di derivati analoghi, nei quali sino ad ora non ho potuto riscontrare nè differenze chimiche, nè diverso abito cristallografico ; ma solo, trattandosi di sostanze attive, i singoli termini analoghi presentano la polarizzazione rotatoria di segno contrario.

I derivati delle due asparagine non hanno in generale punti di fusione ben determinati, ma si decompongono prima o nel momento di fondere.

Riassumo nel quadro seguente i composti che ho sino ad ora preparati , indicando il senso di rotazione delle loro soluzioni aacquose sature da 15° a 20° (lunghezza del tubo 50.cm.), e il loro modo di preparazione:

	Asparagina ordinaria	Nuova asparagina	Modo di preparazione
$CONH_2$ $C_2H_3NH_2$ $COOH$ Asparagina	insipida sinistrogira $[\alpha]_D = -5°.43$ (1)	dolce destrogira $[\alpha]_D = +5°,41$	
$COOH$ $C_2H_3.NH_2$ $COOH$ Acido aspartico	sapore debolm. ac., destrogiro	sapore debolm. ac. sinistrogiro	Mediante l'acido cloridrico.
$COOH$ $C_2H_3.OH$ $COOH$ Acido malico	fonde verso 100° sinistrogiro	fonde verso 100° destrogiro	Disamidazione delle saparagine coll'acido nitroso.
$CONH_2$ $C_2H_3.NH.CO.NH_2$ $COOH$ Uramidosuccinamide	fonde rveso 157° destrogira	fonde verso 157° sinistrogira	Dalle asparagine con cianato potassico.
$COOH$ $C_2H_3.NH.CO.NH_2$ $COOH$ Acido uramidosuccinico	sinistrogiro	destrogiro	Dall'uramidosuccinamide con acido cloridrico o per l'azione del cianato potassico sugli acidi aspartici.
$CONH_2$ $C_2H_3.NH.CO.NH$ CO ——————| Urimidosuccinamide	inattiva	inattiva	Fusione delle asparagine coll'urea.
$COOH$ $C_2H_3.NH.CO.NH$ CO ——————| Acido urimidosuccinico (malilureico)	inattivo	inattivo	Azione dell'acido cloridrico sull'urimide precedente o fusione degli acidi aspartici coll'urea o azione del cianato potassico sull'acido aspartico inattivo.

(1) A. Becker nelle stesse condizioni trovò $[\alpha]_D = -5,30$ (Ber. XIV. 1030).

Il comportamento dell'asparagina dolce col joduro metilico, in presenza di potassa sciolta nell'alcool metilico, è identico a quello già osservato da Griess, Körner, Michael e Wing coll' asparagina ordinaria, vale a dire che si ottiene anche con essa acido fumaramico, joduro di tetrametil ammonio, joduro potassico e acqua.

Se le due asparagine si scaldano a bagno di acido solforico sopra 200°, esse si scompongono dando lo stesso prodotto (polifumarimide?). Scaldate invece per qualche ora in recipiente chiuso, dai 170° ai 180°, con due molecole di acido cloridrico (d=1.107), esse forniscono acido aspartico inattivo ; se la temperatura è più elevata o più prolungata l'azione, tutte due danno anche acido fumarico.

L'acido aspartico inattivo così ottenuto è identico chimicamente e fisicamente coll'acido aspartico di Dessaignes, preparato dal malato monoammonico (C. R. 30, 324; 31, 432). A maggior conferma (Conf. Schaal. Ann. d. Ch. u. Ph. 157,24 e Michael e Wing. Ber. XVII, 2984) preparai gli acidi ftalilaspartici e urimidosuccinici corrispondenti.

Un altro acido aspartico inattivo si ottiene riunendo le soluzioni acquose di molecole uguali dei due acidi aspartici destro e sinistrogiro e facendo cristallizzare lentamente il prodotto. L'acido così ottenuto si distingue subito, per l'abito cristallografico, dai suoi due componenti attivi, e conserva la sua individualità e inattività anche dopo ripetute cristallizzazioni. Esso è identico chimicamente e fisicamente all' acido di Dessaignes e all' acido inattivo ottenuto per l'azione dell' acido cloridrico a temperatura elevata sulle due asparagine. Distinguerò questo acido col nome di *asparacemico*.

Mentre i due acidi aspartici attivi forniscono in questo modo l'acido inattivo, non ho potuto avere lo stesso resultato colle due asparagine. Infatti riunendo le soluzioni acquose di pesi uguali delle due sostanze si ottiene bensì una soluzione inattiva, ma quèsta depone di nuovo col riposo e coll'evaporazione spontanea le due specie di asparagina separate Anzi i cristalli deposti presentano geminazioni (di complemento) di un cristallo destrorso con un cristallo sinistrorso (Vedi Grattarola, loc. cit.).

Qualunque sia la costituzione delle due asparagine, esse non possono dare che lo stesso acido aspartico. Se si ammette che due acidi aspartici fisicamente isomerici si riuniscano par dare l'acido asparacemico, perchè chimicamente costituiti nello stesso modo, si arriva alla conclusione che , mancando questa proprietà alle due

asparagine, esse debbono avere una costituzione chimica diversa, naturalmente diversa nel senso indicato dalle due formole di costituzione accennate.

In favore di una tale diversità chimica parlerebbe la differenza di sapore delle due specie. In tutti gli isomerici fisici oggi conosciuti, per es. negli acidi tartarici, malici, formobenzoilici ed aspartici stessi, non venne ossservata una differenza di sapore e, quando questa si poteva verificare come nella leucina dall'aldeide valerica e nella glicoleucina dall'acido bromocaproico (confr. Thudichum Grundz. der anat. u. klin. Chemie, Berlin. 1886, p. 73), in questo caso le sostanze presentavano anche una costituzione chimica diversa, perchè provenienti l' una dall' isobutilformaldeide, l' altra dall'acido capronico di fermentazione.

Mi riservo però di discutere questa questione con un numero maggiori di fatti.

Avendo ricavato secondo Schaal (loc. cit.), l' asparagina sinistrogira nell'azione dell'ammoniaca alcoolica sull' etere dell' acido aspartico ordinario (preparato eterificando con acido cloridrico in soluzione alcoolica e saturando l'eccesso di acido con carbonato baritico), sperava di poter ottenere nello stesso modo l' asparagina inattiva, partendo dall'etere dell'acido aspartico inattivo.

Tutti i tentativi fatti mi condussero ad altre sostanze, ma non all'asparagina cercata, quantunque l'esistenza di asparagine inattive sia molto probabile. Avendo però lasciato in riposo per circa tre mesi le ultime acque madri di una operazione, a poco a poco si andò formando una crosta cristallina, la quale, per ulteriore cristallizzazione, mi dette *le due specie di asparagina attiva.*

Meritando questo inatteso risultato una conferma, eterificai 200 gr. di acido aspartico inattivo ed i due eteri mono e dialcoolici misti, privati per quanto fu possibile di acido cloridrico, sottoposi all'azione dell'ammoniaca alcoolica.

Anche in questo caso il prodotto principale della reazione fu un liquido oleoso, poco solubile nell'alcool, solubilissimo nell'acqua. Aggiungendo a questa soluzione acquosa un volume uguale di alcool e dibattendo fortemente la mescolanza, si forma a poco a poco un deposito cristallino *rinchiudente le due asparagine attive.*

Tale deposito, sciolto in 20 volte il suo peso di acqua calda e fatto cristallizzare lentamente e tranquillamente in una larga cassola a fondo piano, conduce a cristalli isolati delle due asparagine attive, abbastanza grossi per permettere la loro separazione

meccanica. Essi hanno tutte le proprietà delle asparagine attive naturali e la specie destrogira mostra lo stesso sapor dolce.

Dai 200 gr. di acido aspartico inattivo ottenni 24 gr. delle asparagine mescolate e nella loro separazione quantità quasi uguali delle due specie attive. La rendita relativamente piccola (10,7 %) si spiega ponendo mente a ciò, che soltanto l'aspartato *monoetilico* può dare le asparagine e che nella amidazione si formano anche altri prodotti cristallini su cui riferirò in seguito. Per evitare la formazione di questi composti e per avere nello stesso tempo una rendita maggiore in asparagine, procurai di isolare dalla mescolanza degli eteri l'aspartato monoetilico, per eseguire con esso solo l'amidazione.

Dopo varî tentativi infruttuosi di separazione mediante salificazione dell'aspartato monoetilico coi carbonati di bario e di piombo e coll'ossido idrato di rame, raggiunsi alla fine l'intento, decomponendo coll' idrogeno solforato il sale ramico, che si depone in aghetti azzurri, aggiungendo acetato di rame al prodotto misto dell' eterificazione, neutralizzato con ammoniaca per saturare l' acido cloridrico.

L'aspartato monoetilico puro, così ottenuto, cristallizza dall'alcool in aghi o in laminette madreperlacee bianchissime, fusibili con decomposizione verso 200°. La sua soluzione acquosa, anche molto concentrata, non devia il piano di polarizzazione della luce e l'inattività ottica si mantiene anche dopo ripetute cristallizzazioni.

L'aspartato monoetilico puro sciolto nell'alcool assoluto saturo di ammoniaca, dopo qualche tempo, anche alla temperatura ordinaria, fornisce un deposito cristallino costituito dalle *due asparagine rotatorie:* più prontamente questa reazione avviene scaldando a 100° in tubo chiuso per 8 o 10 ore.

Questi sperimenti dimostrano con evidenza che nessuno sdoppiamento dell' acido aspartico inattivo avviene nella sua eterificazione; ma che la trasformazione e perciò la produzione di composti attivi *si effettua soltanto nell'amidazione dell'etere inattivo.*

L'acido asparacemico e l'acido aspartico inattivo di Dessaignes fornirono lo stesso etere monoetilico inattivo, che dette per l'azione dell'ammoniaca alcoolica le due asparagine rotatorie in quantità quasi uguale.

L'identità dei risultati ottenuti coi tre acidi aspartici inattivi conduce alla conclusione che tutti abbiano la costituzione dell'acido asparacemico e che perciò consistano di molecole accoppiate dei due acidi aspartici attivi. Tale conclusione trova una conferma anche

nello studio cristallografico testè compiuto dal prof. Grattarola, il quale trovò per i differenti acidi inattivi la stessa forma cristallina.

È chiaro dunque che i due acidi attivi si rendono inattivi per il passaggio della metà di ognuno nell'acido di contraria rotazione. Ma se è veramente così, anche l'acido inattivo proveniente dall'*asparagina dolce destrogira*, deve mediante l'eterificazione e l'amidazione condurre ad una parziale trasformazione in *asparagina ordinaria sinistrogira*, la quale, col metodo sopra accennato, può dare di bel nuovo nascimento ad una certa quantità di asparagina destrogira e così di seguito.

L'esperimento fatto coll'asparagina dolce ha pienamente confermato tale previsione. L'aspartato monoetilico inattivo ottenuto potè anche in questo caso, senz'altro, essere trasformato nelle due asparagine rotatorie, di cui la sinistrogira era perfettamente identica alla naturale.

Insisto sull'importanza di questo resultato, che ha condotto non solo alla trasformazione di due sostanze rotatorie correlative l'una nell'altra, ma ha anche permesso di ottenerle *direttamente* con un metodo diverso da quelli sino ad oggi adoperati (Confr. Pasteur, Jungfleisch, Ladenburg, Bremer, Lewkowitsch).

Per l'acido aspartico, il cerchio delle reciproche trasformazioni comprende come terza specie anche il composto inattivo, oltre ai due composti rotatorî.

Faccio inoltre notare che in queste trasformazioni non interviene l'azione biologica di un fermento.

Avrei intenzione di esaminare se anche in altri simili casi, partendo dall'etere di un composto inattivo, si possa colla semplice sua amidazione arrivare a composti otticamente attivi, e se e quali ammoniache composte agiscano in tali casi come l'ammoniaca agisce sull'aspartato monoetilico.

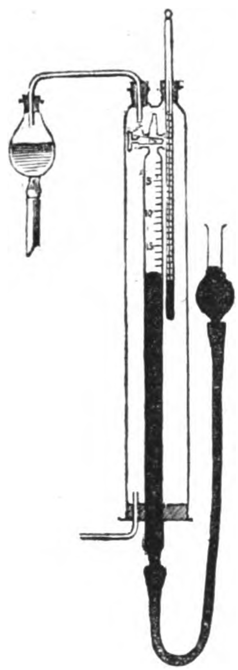
Disgraziatamente però gli scarsi mezzi di cui dispone il Laboratorio di Chimica farmaceutica dell'Università di Sassari, in cui mi trovo, mi costringono a sospendere queste ricerche a meno che l'Accademia, dei Lincei, trovando che esse lo meritano, non voglia procurarmi il modo di poterle continuare.

Dimostrazine del coefficiente di dilatazione dei gaz come esperienza di corso;

di ROBERTO SCHIFF.

Spesso si espone nelle lezioni di fisica e di chimica la legge fondamentale: che un dato volume di gaz riscaldandosi di un grado della ordinaria scala centesimale, si dilata di $^1/_{273}$ esimo del suo volume a 0° gradi.

Mancava finora un apparecchio semplice che permettesse di dimostrare questo fatto ad un uditorio numeroso, cosa per la quale credo possa utilmente servire quello che sto per proporre.



Per maggiore semplicità scelgo come volume iniziale 273 cm³ a 0°, che per ogni riscaldamento di 1 grado si dilateranno di un centimetro cubo.

273 cm³ a 0° saranno

274	cm³ a	1°
275	» »	2°
283	» »	10°
373	» »	100°

In una campanella munita di robinetto e sulla quale la divisione comincia sotto il robinetto, si raccolgono 273 cm³ di aria secca a 0° C, mentre il mercurio nella campanella e nel tubo aperto, comunicante con questa mediante un tubo di gomma, si trova allo stesso livello.

Prima dello sperimento si legge la temperatura sul termometro dell'istrumento e si può così determinare a priori il volume momentaneo del gaz, non avendo che da aggiungere a 273 C, numero di gradi osservati.

Dopo si fa bollire dell' acqua nel matraccino unito all' appa-

recchio, portando così tutto quanto l' istrumento alla temperatura di 100 gradi e rimessi a uguale livello i menischi delle due colonne di mercurio si può fare vedere che il volume gazzoso è ora di 373 cm^3.

Sarà facile di tenere conto delle piccole differenze che potranno verificarsi per forti oscillazioni barometriche.

Naturalmente è inutile di rinchiudere nell' apparecchio realmente 273 cm^3 a zero gradi. Basta introdurvi alla temperatura ambiente t, un volume di aria uguale a $(273 + t)$ cm^3.

Sarà forse più comodo di ridurre le dimenzioni dell' apparecchio prendendo 27,3 cm^3 come volume iniziale, che per ogni grado aumenteranno di 0,1 cm^3 e a 100° C saranno = 37,3 cm^3.

Anche il grande apparecchio di Hofmann per la dimostrazione della legge di Boyde, Gay-Lussac, quando fosse munito delle graduazini volute, potrebbe servire allo scopo di una dimostrazione quantitativa eseguita contemporaneamente con tre o quattro gaz.

Modena, aprile 1877.

Sulla preparazione del nitrito di terpina;

di O. WALLACH.

Nel fascicolo ultimo della *Gazzetta Chimica* si trova una « rettifica » del prof. Pesci a proposito dei lavori di Weber e dei miei.

Tengo a dichiarare che non è mai stato nostra intenzione di invadere il campo dei lavori nuovi ed importanti del prof. Pesci sui nitro- ed amidoterpeni. Siccome però dai lavovi di altri chimici si sa da molto tempo che molti idrocarburi non saturi e specialmente i terpeni danno dei prodotti di addizione unendosi all' anidride nitrosa (1) od al cloruro di nitrosile (2), così noi siamo naturalmente stati condotti a provare se una tale reazione poteva servire a caratterizzare la *terpina* da me recentemente descritta.

(1) Cahours, Bunge, Törnnies.
(2) Tilden, Maissen.

Del resto benchè la nostra memoria sia pubblicata più tardi che quella del Pesci, pure abbiamo preparato il nitrito di terpina prima che il lavoro del detto distinto chimico fosse venuto a nostra cognizione.

Bonn, Maggio 1887.

AVVISO DI CONCORSO

L'Accademia delle Scienze Fisiche e Matematiche di Napoli conferirà un premio di lire cinquecento all' Autore Italiano della migliore memoria di Chimica.

CONDIZIONI

1.ª Le memorie dovranno essere presentate al Segretario dell'Accademia non più tardi del mese di Marzo 1888 corredate con i saggi delle sostanze descritte.

2.ª Esse non debbono portare il nome dell'Autore, e debbono essere distinte con un motto il quale dovrà trovarsi ripetuto sopra una scheda suggellata che conterrà il nome dell'Autore.

3.ª La memoria premiata sarà pubblicata negli Atti per intero o per sunto, e l'autore ne avrà cento copie.

4.ª Tutte le memorie inviate pel concorso si conserveranno nell'Archivio dell'Accademia, e soltanto si permetterà di estrarne copia a coloro che le hanno presentate.

Napoli, gennaro 1887.

ANNO XVII, 1887. FASCICOLO IV.

GAZZETTA CHIMICA

ITALIANA

INDICE

ERRATA CORRIGE (*in 2ª pagina*)

A pag. 234 linea 28 del Fascicolo si legge : 1 *mol. di acido monocloracetico* invece di 1 *mol. di fenilglicocolla.*

PALERMO

UFF. TIPOGRAFICO DI MICHELE AMENTA

Via V. Emm. Palazzo Colonna, N. 431

1887

Pubblicato il 28 agosto 1887

Azione dell'acido nitrico e del calore sugli eteri;

di G. ERRERA.

In una memoria inserita nel volume XIV della *Gazz. Chimica Italiana*, p. 287, e avente per oggetto lo studio dell'azione del cloro sul cimene bollente, ebbi per incidenza occasione di studiare il modo di comportarsi di alcuni eteri trattati con acido nitrico fumante.

Annunciai allora come l' etere benziletilico $C_6H_5.CH_2.O.C_2H_5$ desse aldeide benzoica, e l'etere cumiletilico $C_6H_4\begin{cases}C_3H_7\\CH_2.O.C_2H_5\end{cases}$ aldeide nitrocuminica, ed espressi l' opinione che il dare aldeidi per nitrazione potesse ritenersi proprietà generale degli eteri. Mi accorsi in seguito che il Sintenis (1) in una memoria pubblicata fin dal 1872, e quindi anteriore di alcuni anni alla mia, riguardante l'azione del cloro e del bromo sugli eteri, aveva accennato di volo al fatto che gli eteri benzilmetilico e benziletilico nitrati si trasformano in aldeide benzoica, senza però approfondire ulteriormente la quistione.

Nel presente lavoro ho cercato di generalizzare la suddetta reazione e di studiare il modo di comportarsi dell' acido nitrico per ciò che riguarda il radicale alcoolico appartenente alla serie grassa. Come si vedrà, gli eteri benzilisoamilico $C_6H_5.CH_2.O.C_5H_{11}$, benzilisobutilico $C_6H_5.CH_2.O.C_4H_9$, parabromobenziletilico $C_6H_4Br.CH_2.O.C_2H_5$, paraclorobenziletilico $C_6H_4Cl.CH_2.O.C_2H_5$, trattati con acido nitrico fumante, danno tutti il nitrato del radicale alcoolico grasso e rispettivamente le aldeidi benzoica, parabromobenzoica, paraclobenzoica.

La reazione va nettamente, senza cioè che si formino prodotti secondarii in quantità apprezzabile, almeno per ciò che riguarda il radicale aromatico. In un solo caso, in quello cioè dell' etere

(1) Ann. Ch. Pharm. **161**, 329.

cumiletilico ho ottenuto la nitroaldeide, in tutti gli altri l'aldeide; il fatto si spiega facilmente quando si pensi che l'aldeide cuminica è capace di venir nitrata dall' acido nitrico impiegato per la decomposizione dell'etere.

Benchè il numero dei casi da me studiati non sia molto forte, mi pare però si possa concludere con sufficiente probabilità che in generale gli eteri misti contenente un radicale alcoolico grasso ed uno aromatico, danno per nitrazione, il nitrato del primo ed una aldeide, o una nitroaldeide aromatica, a seconda che l'aldeide la quale primitivamente si forma è capace o no di esser nitrata dall'acido nitrico che si adopera

Ho studiato inoltre il modo di comportarsi di alcuni eteri sotto l'influenza del calore. Quest'azione, per ciò che riguarda l' etere cumilico, formò oggetto delle ricerche di Fileti, e i risultati da lui ottenuti si trovano nella memoria: *Sull'etere cumilico e sulla preparazione dell'alcool cuminico* (1). Cause indipendenti dalla sua volontà costrinsero l'autore ad abbandonare l'idea di estendere tale reazione ad altri eteri, perlochè egli lasciò a me la continuazione del lavoro.

Da quanto ho potuto rilevare nella letteratura chimica, i casi finora conosciuti di decomposizione degli eteri sotto l' influenza del calore sono i seguenti:

Facendo passare per un tubo rovente etere ordinario, Liebig (2) ottenne aldeide acetica, metano ed etilene. Questa decomposizione potrebbe, secondo Cannizzaro (3), ricondursi alla equazione semplice:

$$C_2H_5.O.C_2H_5=C_2H_4O+C_2H_6$$

ammettendo che l' etano, dapprima formatosi, si sia decomposto sotto l'influenza del calore in metano ed etilene.

L'etere etilico perclorurato $(C_2Cl_5)_2O$ si decompone per distillazione in esacloruro di carbonio C_2Cl_6 ed in cloruro di tricloroacetile $CCl_3.COCl$ (aldeide perclorurata). (Malaguti) (4).

Regnault (5) determinando la densità di vapore dell'etere metilico perclorurato $(CCl_3)_2O$, la trovò uguale a metà di quella richiesta dalla teoria. Il fenomeno si può spiegare ammettendo, come

(1) Gazzetta Chimica italiana XIV, 496.
(2) Ann. Ch. Pharm. **14**, 133.
(3) Ann. Ch. Pharm **92**, 115.
(4) Ann. de chimie et de physique [3] **16**, 4.
(5) Ann. de chimie et de physique [2] **71**, 403.

è probabile, la decomposizione di ciascuna molecola d'etere in due, l'una di tetracloruro di carbonio, l' altra di cloruro di carbonile $COCl_2$ (aldeide formica perclorurata).

L' etere benzilico $(C_6H_5.CH_2)_2O$ riscaldato in tubo chiuso, un po' al di sopra di 315°, si decompone in aldeide benzoica e toluene (Cannizzaro (1).

L'etere cumilico $(C_3H_7.C_6H_4.CH_2)_2O$ si decompone per distillazione in aldeide cuminica e cimene (Fileti) (2).

L'ossido di metilisopropilcarbinile

$$\begin{matrix} CH_3 \searrow & & \swarrow CH_3 \\ & CH.O.CH & \\ C_3H_7 \nearrow & & \nwarrow C_3H_7 \end{matrix}$$

a 200° si decompone in metilisopropilcarbinol ed amilene ordinario (trimetiletilene) (Wurtz) (3).

A questi casi aggiungo i due da me studiati nella presente memoria, cioè a dire:

L' etere parabromobenziletilico $C_6H_4Br.CH_2.O.C_2H_5$ che si decompone in aldeide parabromobenzoica ed etano.

L'etere paraclorobenziletilico $C_6H_4Cl.CH_2.O.C_2H_5$ che si decompone in aldeide paraclorobenzoica ed etano.

Come si vede, tranne l'etere corrispondente al metilisopropilcarbinol che si decompone nell'alcool e nell'idrocarburo non saturo, tutti gli altri si scindono per l'azione del calore nell' idrocarburo saturo e nell'aldeide corrispondenti.

Etere benzilisobutilico $C_6H_5.CH_2.O.C_4H_9$.

Quest'etere fu ottenuto recentemente da Ad. Claus ed E. Trainer (4), facendo reagire il cloruro di benzile sull'isobutilato di sodio. Gli autori non fanno che accennarlo e gli attribuiscono il punto di ebollizione 208-211°. Molto più comodo, quando si voglia preparare quest'etere, è operare nel modo seguente.

In un recipiente di ferro si fa bollire per tre ore circa a ricadere un miscuglio di cloruro di benzile e di alcool isobutilico (una molecola del primo per due del secondo) con idrato potassico

(1) Loco citato.
(2) Loco citato.
(3) Comptes rendus LVII, 479.
(4) Ber. der deutschen chem. Gesellschaft XIX, 3006.

solido, in quantità circa doppia di quella necessaria ad eliminare tutto il cloro del cloruro di benzile. È bene evitare l'uso di palloni di vetro i quali vengono facilmente forati dalla potassa.

A reazione finita, quando cioè non si forma più cloruro potassico ($C_6H_5CH_2Cl + KOH + C_4H_9OH = KCl + H_2O + C_6H_5CH_2OC_4H_9$), si tratta con acqua e si distilla il liquido oleoso che così si separa. Dopo un certo numero di distillazioni frazionate, il prodotto si divide in tre porzioni distinte, l'una bollente a bassa temperatura costituita dall'eccesso d'alcool isobutilico impiegato, l'altra più abbondante, bollente a temperatura intermedia, verso i 210°, che è l'etere benzilisobutilico, la terza in piccola quantità passante a temperatura più elevata e costituita da prodotti superiori.

L'etere benzilisobutilico $C_6H_5.CH_2.O.C_4H_9$ è un liquido incoloro, di odore aggradevole di frutta, più denso dell'acqua e in essa insolubile, bolle alla temperatura di 211°,5-212°,5 (colonna immersa nel vapore) alla pressione di 743 mm. ridotta a 0°. All'analisi diede i risultati seguenti.

Da gr. 0,2461 risultarono gr. 0,7266 di anidride carbonica e gr. 0,2229 di acqua, e su 100 parti

	trovato	calcolato
C	80,52	80,49
H	10,06	9,76
O	9,42	9,75
	100,00	100,00

Versando goccia a goccia l'etere benzilisobutilico nell'acido nitrico (densità 1,51) raffreddato con acqua, avviene una reazione violenta, paragonabile a quella che ha luogo cogli eteri benziletilico e cumiletilico (loco citato). Ogni goccia che cade si discioglie stridendo, il liquido si colora in rosso e si sviluppano pure vapori rossi. Per una parte in peso d'etere si possono adoperare da quattro a cinque parti d'acido nitrico. Il liquido si versa poi nell'acqua; al momento in cui l'acido nitrico viene a contatto coll'acqua stessa, si nota un abbondante sviluppo di biossido di azoto, contemporaneamente si raduna sul fondo del bicchiere una sostanza oleosa, pesante. Questo liquido che ha l' odore caratteristico delle mandorle amare viene separato mediante imbuto a robinetto ed agitato con bisolfito sodico. Si forma tosto la combinazione cristallizzata, che viene spremuta, lavata successivamente con alcool e con etere e decomposta con soluzione concentrata di carbonato sodico. Si ottiene così una sostanza che ha tutte le proprietà fisiche

e chimiche dell'aldeide benzoica. Il rendimento è buono, non si formano prodotti secondarî.

Il liquido alcoolico etereo che ha servito a lavare il composto dell'aldeide col bisolfito, viene svaporato a bagno maria, Rimane una sostanza azotata che bolle a 121-122° ed è nitrato di isobutile, come dalla seguente determinazione di azoto.

Da gr. 0,2242 di sostanza risultarono 23 cmc. di azoto alla temperatura di 12° ed alla pressione di 741,9 mm. ridotta a 0°, e su 100 parti

	trovato	calcolato per $C_4H_9NO_3$
N	11,94	11,79

L'equazione che meglio esprime il decomporsi dell'etere benzilisobutilico in aldeide benzoica e nitrato di isobutile, per opera dell'acido nitrico concentrato, è la seguente:

$$C_6H_5CH_2.O.C_4H_9 + 3HNO_3 = C_6H_5.COH + C_4H_9NO_3 + 2H_2O + 2NO_2$$

Etere benzilisoamilico $C_6H_5.CH_2.O.C_5H_{11}$.

Quest'etere si prepara in modo identico al corrispondente isobutilico, partendo dal cloruro di benzile e dall' alcoool amilico di fermentazione. È un liquido incoloro, di odore aggradevole di frutta che ricorda lontanamente quello dell'alcool amilico, più denso dell'acqua e in essa insolubile, bolle da 236°,5-237° (colonna immersa nel vapore) alla pressione di 748 mm. ridotta a 0°. Dall'analisi si ebbero i risultati seguenti.

Gr. 0,3064 di sostanza, diedero gr. 0,2841 d'acqua e gr. 0,9051 di anidride carbonica; e su 100 parti

C	80,56	80,90
H	10,30	10,11
O	9,14	8,99
	100,00	100,00.

La nitrazione di quest'etere procede come pel caso dell'etere isobutilico e altrettanto nettamente, si ottiene da una parte aldeide benzoica, dall'altra nitrato di isoamile (p. e 145-147°) come dalla seguente determinazione di azoto.

Gr. 0,2120 di sostanza diedero 19 cmc. di azoto alla temperatura di 11° ed alla pressione di 749,7 mm. ridotta a 0°; e su 100 parti

	trovato	calcolato per $C_5H_{11}NO_3$
N	10,59	10,53

Etere parabromobenziletilico $C_6H_4\left\langle\begin{array}{ll} Br & (1) \\ CH_2.O.C_2H_5 & (4) \end{array}\right.$

Per preparare quest'etere era mia intenzione partire dal cloruro di parabromobenzile

$$C_6H_4\left\langle\begin{array}{ll} Br & (1) \\ CH_2Cl & (4) \end{array}\right.$$

il quale, secondo ciò che avviene generalmente, dovea risultare, o per l'azione del bromo a freddo sul cloruro di benzile, ovvero del cloro a caldo sul parabromotoluene. In realtà non sono mai riuscito ad ottenere il predetto composto allo stato di purezza, ma sempre mescolato a quantità variabili di bromuro di parabromobenzile, come apparirà dalle seguenti ricerche.

Per bromurare il cloruro di benzile, ho operato come si suol fare in casi analoghi, ho aggiunto cioè a cento grammi del cloruro, circa dieci grammi di iodio, e nella soluzione così ottenuta raffreddata con ghiaccio ho versato goccia a goccia la quantità teorica di bromo. Il liquido lasciato in riposo per alcune ore in luogo freddo a temperatura inferiore a zero, si rapprese in una massa di lunghi cristalli aghiformi. Si decantò la parte rimasta liquida, e questa, dopo lavata con soluzione diluita di idrato sodico, si sottopose a distillazione frazionata, durante la quale si notò leggiero sviluppo di acido bromidrico.

Le porzioni bollenti a temperatura più bassa e costituite da poco cloruro di benzile inalterato, rimasero liquide, quelle passanti a temperatura più elevata (230-250°) sottoposte ad un forte raffreddamento si rappresero parzialmente in cristalli che vennero separati dalle acque madri ed uniti a quelli ottenuti dal liquido primitivo. La parte liquida venne di nuovo distillata e dalle porzioni superiori si ottennero per raffreddamento nuovi cristalli. L'operazione si ripetè parecchie volte finchè non si separò più nulla di solido; tutti i cristalli si lasciarono sgocciolare sopra imbuto, sem-

pre mantenendoli ad una temperatura inferiore allo zero (l'operazione fu fatta di pieno inverno) poi si misero su carta e finalmente si spremettero col torchio. I cristalli quando sono impregnati dal liquido fondono a temperatura bassa, ma il punto di fusione si eleva mano mano che si allontana il liquido stesso, cosicchè mentre sul principio è necessario operare al disotto dallo zero, alla fine si può lavorare anche ad una temperatura di 20, o 30 gradi senza che i cristalli si fondano. Questa preparazione riesce facile d'inverno, noiosa e difficile in altra stagione.

Della parte liquida costituita probabilmente da ortoderivati non mi sono occupato, la parte solida che, come vedremo, è un miscuglio di paraderivati venne cristallizzata dall'alcool. Si ottennero così varie porzioni tutte sotto forma di lunghi aghi splendenti, di odore grato ma assai irritante, con punti di fusione pochissimo diversi (da 50°,5 a 52°) e che presentavano tutta l'apparenza d'una sostanza unica e ben definita. Malgrado ciò, e come risulterà dalle analisi seguenti, questo prodotto apparentemente unico è invece un miscuglio di due sostanze diverse le quali si trovano in quantità variabile nelle varie porzioni, e sono il cloruro di parabromobenzile, ed il bromuro di parabromobenzile. Tra le numerose analisi eseguite, ne scelgo tre fatte su tre porzioni diverse cioè sui cristalli provenienti dalla seconda, dalla terza e dalla quinta cristallizzazione.

I (2ª cristallizzazione). Gr. 0,3559 di sostanza diedero gr. 0,5527 di cloruro e bromuro d'argento e gr. 0,0024 di argento. La perdita di peso avuta nel trasformare in cloruro il miscuglio dei sali d'argento fu di gr. 0,0985.

II (3ª cristallizzazione). Gr. 0,2553 di sostanza diedero gr. 0,3937 di cloruro e bromuro d'argento e gr. 0,0034 di argento. La perdita di peso avuta nel trasformare in cloruro il miscuglio dei sali d'argento fu di gr. 0,0743.

Gr. 0,4486 di sostanza fornirono gr. 0,6106 di anidride carbonica e gr. 0,1136 d'acqua.

III (5ª cristallizzazione). Gr. 0,3338 di sostanza diedero gr. 0,5067 di cloruro e bromuro d'argento e gr. 0,0055 di argento. La perdita di peso avuta nel trasformare in cloruro il miscuglio dei sali d'argento fu di gr. 0,0999, e su 100 parti.

	I	II	III
Br	50,06	53,07	53,77
Cl	9,55	7,83	6,32
C	—	37,11	—
H	—	2,81	—

La teoria per il cloruro di parabromobenzile ed il bromuro di parabromobenzile richiederebbe rispettivamente:

	$C_6H_4<^{Br}_{CH_2Cl}$	$C_6H_4<^{Br}_{CH_2Br}$
Br	38,92	64
Cl	17,28	—
C	40,88	33,6
H	2,92	2,4
	100,00	100,0

Osservando i valori ottenuti nella II analisi, si vede che essi quasi coincidono con quelli richiesti da un miscuglio equimolecolare di cloruro e bromuro di parabromobenzile. Infatti si ha:

	calcolato per $C_6H_4<^{Br}_{CH_2Cl}+C_6H_4<^{Br}_{CH_2Br}$
Br	52,69
Cl	7,79
C	36,88
H	2,64
	100,00

Malgrado la variabilità nella composizione dei prodotti provenienti da diverse cristallizzazioni, questa coincidenza, insieme alla bellezza dei cristalli mi fece sospettare trattarsi non d'un semplice miscuglio, ma d'un vero composto avente composizione poco diversa da quella d' un miscuglio a molecole uguali di cloruro e bromuro di parabromobenzile. A togliere ogni dubbio feci la seguente determinazione di densità di vapore col metodo di Meyer alla temperatura di circa 300°.

P = gr. 0,1172
H_0 = 739,4 mm.
T = 14°
V_t = 12,8 cc.

trovato $d = 7,77$

calcolato per $C_6H_4<^{Br}_{CH_2Cl} + C_6H_4<^{Br}_{CH_2Br}$ $d = 7,88$

Da essa risulta essere la coincidenza affatto accidentale e trattarsi veramente d'un miscuglio e non d'una combinazione la quale richiederebbe una densità doppia, o vicina alla doppia.

Pare che il bromuro di parabromobenzile sia un po' meno solubile nell'alcool del cloruro, perchè la sua quantità relativa aumenta colle successive cristallizzazioni, come risulta dalle tre analisi sopra riportate, nelle quali il bromo cresce dalla prima alla terza, mentre il cloro diminuisce. Queste due sostanze debbono avere inoltre un punto di fusione, se non coincidente, almeno vicinissimo e devono essere isomorfe in modo da coesistere nel medesimo cristallo.

Che si tratti poi di derivati para del toluene e che nel nucleo vi sia soltanto bromo, indipendentemente dalla presenza del cloro o del bromo nella catena laterale, è provato da ciò, che i suddetti cristalli per ossidazione con acido nitrico allungato del doppio volume d'acqua, dettero *esclusivamente* acido parabromobenzoico punto fus. 251°. Dall'analisi dell'acido si ebbero i numeri seguenti:

I. gr. 0,2584 di sostanza dettero gr. 0,2418 di bromuro d'argento.

II. Gr. 0,1679 di sostanza diedero gr. 0,0410 d'acqua e grammi 0,2568 di anidride carbonica.

E su 100 parti:

	trovato	calcolato
C	41,72	41,79
H	2,71	2,49
Br	39,81	39,80
O	15,76	15,92
	100,00	100,00

E che nel nucleo esista esclusivamente il bromo, risulta pure dall'azione della potassa alcolica; si ottiene soltanto l'etere parabromobenziletilico accanto al bromuro ed al cloruro di potassio la cui presenza fu constata nelle acque potassiche.

$$C_6H_4Br.CH_2Cl + KOH + C_2H_5.OH = C_6H_4BrCH_2.O.C_2H_5 + KCl + H_2O$$
$$C_6H_4Br.CH_2Br + KOH + C_2H_5.OH = C_6H_4BrCH_2.O.C_2H_5 + KBr + H_2O$$

Quale sia il meccanismo della reazione, per la quale il bromo agendo a freddo sul cloruro di benzile, dà accanto al cloruro, che veramente dovrebbe formarsi, anche il bromuro di parabromobenzile, non posso dire. È evidente che il bromo deve spostare il cloro,

ma in qual modo si comporti questo elemento messo così in libertà, non si potrà sapere che mercè un esame accurato di tutti i prodotti della reazione.

Non ho ottenuto risultati migliori seguendo la via inversa, cioè clorurando a caldo il parabromotoluene. In un pallone unito a refrigerante ascendente feci bollire 60 gr. di parabromotoluene puro, mentre un tubo, il cui orifizio si apriva nella parte superiore del pallone stesso, conduceva una corrente moderata di cloro. Si svolse dell' acido cloridrico senza traccia di bromo. Si interruppe l'operazione allorchè il parabromotoluene ebbe assorbito un atomo di cloro; per raffreddamento tutto il liquido si rapprese in una massa cristallina che fu distillata; tranne una piccola porzione passante a bassa temperatura e costituita principalmente da parabromotoluene inalterato, tutto il resto solidificò a temperatura ordinaria, e siccóme conteneva pochissima parte liquida, fu cristallizzato addirittura dall' alcool. Anche in questo caso si ottennero lunghi aghi fondenti a 52°,5 e che diedero all'analisi numeri indicanti un miscuglio di cloruro e bromuro di parabromobenzile.

Da gr. 0,3499 di sostanza risultarono gr. 0,5478 di cloruro e bromuro d'argento e gr. 0,0127 di argento. La perdita di peso avuta nel trasformare in cloruro il miscuglio dei sali d'argento fu di gr. 0,0996, e in 100 parti

	trovato
Br	53,06
Cl	9,31

Anche in questo caso l'ossidazione non diede che acido parabromobenzoico, e il trattamento con potassa alcoolica, etere parabromobenziletilico accanto a cloruro e bromuro di potassio.

Il fatto che per azione del cloro sul bromotoluene si ottenga, accanto al cloruro, anche il bromuro di parabromobenzile è assai rimarchevole, in quantochè, partendo da un composto monobromurato si è giunti per opera del cloro ad uno bibromurato. É necessario che il cloro abbia agito parzialmente in modo da scacciare il bromo dal nucleo, e che questo abbia sostituito l'idrogeno del metile nel bromotoluene; probabilmente si sarà pure formato del cloruro di benzile, o di benzilidene che io però non ho cercato. Ad ogni modo la reazione è molto oscura, e senza emettere alcuna ipotesi, mi limito a constatare il fatto che tanto trattando con bromo il cloruro di benzile a freddo, quanto trattando con cloro il parabromotoluene bollente, si giunge al medesimo risultato, vale

a dire ad un miscuglio di cloruro di parabromobenzile e di bromuro di parabromobenzile, senza che in nessun caso entri cloro nel nucleo.

Benchè non sia riuscito a preparare il cloruro di parabromobenzile puro, il miscuglio così ottenuto mi servì ugualmente allo scopo prefissomi; cioè alla preparazione dell' etere parabromobenziletilico. Perciò feci ricadere il miscuglio sovraccennato con una soluzione di idrato potassico nell'alcool e sospesi l' ebollizione allorchè cessò di formarsi del bromuro e del cloruro potassico. Per aggiunta d'acqua si separò un liquido oleoso, pesante che asciugai su cloruro di calcio e distillai; esso passò quasi tutto verso i 240° lasciando nel pallone un piccolo residuo che solidificò per raffreddamento e sul quale ritornerò in seguito. Nella canna che avea servito alla distillazione, osservai dopo qualche tempo che s'erano formati degli aghetti in quantità piccolissima, fondenti ad elevata temperatura e che, come vedremo, erano acido parabromobenzoico.

L'etere parabromobenziletilico così preparato mi diede all' analisi numeri concordanti colla teoria, vale a dire:

I. Da gr. 0,3562 di sostanza risultarono gr. 0,3049 di bromuro d'argento e gr. 0,0040 di argento.

II. Da gr. 0,4538 di sostanza risultarono gr. 0,2278 d'acqua e gr. 0,8273 di anidride carbonica, e su 100 parti:

	trovato	calcolato per $C_6H_4<^{Br}_{CH_2.O.C_2H_5}$
Br	37,25	37,21
C	49,72	50,23
H	5,57	5,12
O	7,46	7,44
	100,00	100,00

Siccome era partito da un miscuglio e non dal cloruro di parabromobenzile puro, per togliere ogni dubbio che nell' etere da me preparato ci potesse essere cloro, riscaldai in corrente di cloro il bromuro d'argento ottenuto nella analisi precedente; ebbi una perdita di peso di gr. 0,0721 che corrisponde appunto a 0,3045 di bromuro d'argento. Dunque veramente il composto analizzato non contiene cloro.

L'etere parabromobenziletilico $C_6H_4Br.CH_2.O.C_2H_5$ è un liquido

di odore aggradevole di frutta, bollente a 243° (colonna immersa nel vapore) alla pressione di 729 mm. ridotta a 0°, più pesante dell' acqua e in essa insolubile. Per distillazione si decompone appena sensibilmente in aldeide parabromobenzoica ed etano secondo l'equazione.

$$C_6H_4<^{Br}_{CH_2.O.C_2H_5} = C_6H_4<^{Br}_{COH} + C_2H_6$$

ed è appunto alla formazione dell'aldeide ed alla susseguente ossidazione per opera dell'ossigeno dell'aria che si devono i cristallini di acido parabromobenzoico i quali compaiono sul tubo distillatore.

Per rendere più evidente questa decomposizione, che nelle condizioni ordinarie è estremamente lenta, e per constatare il formarsi dell'etano feci ricadere l'etere sotto la pressione prodotta da una colonna di mercurio alta circa 45 centimetri e raccolsi il gas che si andava svolgendo. Benchè, anche in queste condizioni la decomposizione fosse lenta, potei raccogliere in un giorno una campanella d' un gas non assorbibile dal bromo, capace di bruciare con fiamma pallida e che riconobbi essere etano perchè trattato con un eccesso di cloro, sotto l'influenza della luce, diede luogo alla formazione di cristalli di esacloruro di carbonio (p f. 175°) (1).

Il liquido del quale s'era svolto l'etano venne agitato con bisolfito sodico; si separò una massa solida, abbondante, che fu spremuta, lavata con alcool e con etere, e decomposta con carbonato sodico, risultò aldeide parabromobenzoica che cristallizzata dall'alcool fuse a 56°.

La decomposizione che avviene lentamente nelle condizioni suaccennate, ha luogo rapidamente quando si riscaldi l' etere in tubo chiuso verso i 380° e quasi istantaneamente alla temperatura di ebollizione dello zolfo. Però in questi casi la reazione non è più netta, gran parte dell'aldeide si ossida, forse a spese dell'ossigeno dell'aria contenuta nei tubi, e si forma l'acido corrispondente; fra i prodotti gassosi, accanto all'etano si trovano tracce di anidride carbonica e molto ossido di carbonio, e finalmente rimane una resina bruna pochissimo solubile nell'alcool.

Appunto per la decomposizione dell'etere nell' aldeide e nell'idrocarburo corrispondente, determinando la sua densità di va-

(1) Faraday (Ann. de ch. et de phys. [2] **18**, 48 che per primo ha ottenuto l' esacloruro di carbonio gli attribuisce il punto di fusione 160° Recentemente Hahn (Ber. der deut. chem. Ges. XI 1735) indica come punto di fusione 185°; gli altri autori danno numeri intermedi.

pore anche a temperatura vicinissima al punto di ebollizione, si trovano valori un po' inferiori a quelli richiesti dalla formola. La densità fu determinata col metodo di Meyer alla temperatura del benzoato di amile bollente (261°,5).

I $P = 0{,}0978$ gr.
$H_0 = 738{,}8$ mm.
$t = 13°$
$V_t = 11{,}8$ cc.

II $P = 0{,}1007$ gr.
$H_0 = 738{,}5$ mm.
$t = 14°$
$V_t = 12{,}25$ cc.

		I	II
trovato	$d =$	7,01	6,99 (1)
calcolato per $C_6H_4<^{Br}_{CH_2.O.C_2H_5}$	$d =$	7,44	

Ho accennato come nel distillare il liquido greggio proveniente dall'azione della potassa alcoolica sul miscuglio di cloruro e bromuro di parabromobenzile, rimanga nel palloncino una sostanza solida cristallina. Questa sostanza non era in quantità sufficiente da potersi sottoporre all'analisi, però cristallizzata dall'alcool, pre-

(1) Determinando la densità di vapore alla temperatura di ebollizione dall'antrachinone (380°) ebbi i seguenti risultati:

$P = 0{,}0827$ gr.
$H_0 = 742{,}6$ mm.
$t = 15°$
$V_t = 18{,}6$ cc.

trovato	$d = 3{,}78$
calcolato per $C_6H_4<^{Br}_{COH} + C_2H_6$	$d = 3{,}77$

cioè a dire la densità corrispondente alla decomposizione completa dell'etere in aldeide parabromobenzoica ed in etano.

Questa determinazione ha però un valore relativo, avuto riguardo al fatto, poc'anzi accennato, che riscaldando l'etere in tubo chiuso a 380°, temperatura di ebollizione dell'antrachinone, si osservano, oltre l'aldeide e l'etano, prodotti di decomposizione più avanzata, come l'acido parabromobenzoico, l'ossido ed il biossido di carbonio.

Forse la coincidenza dei dati sperimentali colla teoria per una decomposizione completa è dovuta al solo caso, può darsi però che l'esattezza del risultato dipenda dal brevissimo tempo in cui l'etere fu sottoposto a temperatura tanto elevata.

sentò il punto di fusione 66°, vicino a quello dell'alcool parabromobenzilico (p. f. 69°) col quale non è improbabile sia identica. Se così fosse la sua presenza potrebbe spiegarsi colla formazione di un po' d'aldeide parabromobenzoica, la quale verrebbe decomposta dalla potassa alcoolica nell'alcool e nell'acido corrispondente. E a conferma di ciò sta il fatto che dopo precipitazione dell'etere con acqua, il liquido potassico contiene disciolto dell' acido parabromobenzoico.

La nitrazione dell' etere parabromobenziletilico avviene come per gli altri analoghi. Esso si scioglie nell'acido nitrico 1,51 reagendo con violenza, e per aggiunta d' acqua si depositano goccie oleose che dopo pochi istanti si solidificano. La massa solida viene disciolta in pochissimo etere ed agitata con bisolfito sodico, si separa il composto che si spreme, si lava con alcool ed etere, e si decompone con carbonato sodico. L'aldeide così ottenuta si distilla con vapor d'acqua in un'atmosfera di anidride carbonica; essa si solidifica già lungo il refrigerante ed è bianchissima. Cristallizzata dall'alcool presenta il punto di fusione (56°) e tutte le altre proprietà dell'aldeide parabromobenzoica. All'analisi diede i risultati seguenti.

Da gr. 0,2946 di sostanza si ebbero gr. 0,2984 di bromuro d'argento e su 100 parti:

	trovato	calcolato
Br	43,10	43,24

Questo metodo di preparazione dell'aldeide parabromobenzoica mi pare preferibile a quello conosciuto fin'ora, almeno per la rapidità molto maggiore colla quale si giunge allo scopo. Jackson e White (1) i quali soli, da quanto mi costa, si sono occupati di questo argomento fanno bollire il bromuro di parabromobenzile per *tre* giorni con nitrato di piombo. Col metodo da me indicato, il rendimento è buono, e la decomposizione va nettamente senza che l'aldeide sia accompagnata da prodotti secondarii in quantità apprezzabile.

Etere paraclorobenziletilico $C_6H_4<\begin{matrix}Cl & (1)\\ CH_2.O.C_2H_5 & (4)\end{matrix}$

Sintenis nella sua memoria sopracitata prepara l'etere paraclorobenziletilico sottoponendo all'azione della potassa alcoolica il clo-

(1) Ber. der deutschen chem. Gesellschaft XI, 1043.

ruro di paraclorobenzile. Lo descrive come un liquido bollente da 215-218° il quale trattato con cloro dà aldeide paraclorobenzoica p. e 210-213°. L'autore non accenna che l'aldeide ottenuta sia solida, come dovrebbe essere, e dice che all'analisi ebbe una quantità di cloro maggiore ed una quantità di carbonio minore di quella richiesta dalla teoria, il che, sempre secondo l'autore, potrebbe far credere alla presenza d'un bicloroderivato. Egli ritiene però quel liquido aldeide paraclorobenzoica perchè per ossidazione gli dà soltanto acido paraclorobenzoico fusibile al disopra di 230°

Ho ripetuta la preparazione dell' etere paraclorobenziletilico, partendo, anzichè dal cloruro, dal bromuro di paraclorobenzile. Per ottenere quest' ultima sostanza ho preparato del paraclorotoluene puro, trasformando la paratoluidina in diazocomposto e decomponendo questo con acido cloridrico concentrato secondo le indicazioni di Gasiorowski e Wayss (1). Il paraclorotoluene contenuto in un pallone unito a refrigerante a riflusso e tenuto in ebollizione continua fu sottoposto all'azione d'una corrente d'aria carica di vapore di bromo. Si sospese l'operazione allorchè fu introdotta la quantità teorica di bromo, e per raffreddamento il liquido si rapprese in una massa cristallina che fu distillata, spremuta e cristallizzata dall'alcool. L'analisi diede i seguenti sisultati.

Da gr. 0,3793 di sostanza si ebbero gr. 0,6079 di cloruro e bromuro d'argento e gr. 0,0028 di argento.

La trasformazione in cloruro del miscuglio dei sali d'argento diede una perdita di peso uguale a gr. 0,0821, e su 100 parti.

	trovato	calcolato per $C_6H_4<^{Cl}_{CH_2Br}$
Br	39,18	38,92
Cl	17,16	17,28

Il punto di fusione fu trovato 50-51° coincidente con quello dato da Jackson e Field (1). I cristalli si presentano sotto forma di lunghi aghi splendenti, di odore aggradevole ma molto irritante; al solo vederli non si distinguerebbero affatto dal miscuglio di bromuro e cloruro di parabromobenzile descritto precedentemente. Come dunque si vede, mentre è impossibile ottenere, almeno nelle condizioni nelle quali ho operato, il cloruro di parabromobenzile puro, la preparazione del bromuro di paraclorobenzile trattando a

(1) Ber. der deutschen chem. Gesellschaft XVIII, 1939.
(2) American chemical iournal I, 102.

caldo con bromo il paraclorotoluene, va regolarmente. Ho voluto pure sperimentare se il predetto bromuro di paraclorobenzile si potesse ottenere ugualmente bene clorurando a freddo il bromuro di benzile; in una esperienza ch'io feci il cloro resinificò completamente il bromuro di benzile, non ebbi poi più agio di ripeterla tanto più che la temperatura troppo alta in causa della stagione avanzata mi avrebbe reso difficile la separazione dei para dagli ortocomposti.

Il bromuro di paraclorobenzile trattato con un eccesso di potassa alcoolica venne trasformato nell' etere paraclorobenziletilico. Una determinazione di cloro diede i risultati seguenti:

Da gr. 0,3539 di sostanza si ebbero gr. 0,3012 di cloruro d'argento, e su 100 parti:

	trovato	calcolato
Cl	21,06	20,82

L'etere paraclorobenziletilico $C_6H_4Cl.CH_2.O.C_2H_5$ è un liquido di odore aggradevole di frutta molto analogo a quello del bromoetere corrispondente, è insolubile nell'acqua ed ha peso specifico maggiore di essa, bolle a 225-227° (colonna immersa nel vapore) alla pressione di 741 mm. ridotta a 0°. Come il bromoetere si decompone per l' azione del calore in etano e nell'aldeide corrispondente secondo l' equazione

$$C_6H_4\begin{cases}Cl\\CH_2.O.C_2H_5\end{cases} = C_6H_4\begin{cases}Cl\\COH\end{cases} + C_2H_6$$

ed è perciò che nel tubo dell' apparecchio distillatore si vedono dopo un certo tempo comparire minuti cristallini di acido paraclorobenzoico. Anche la densità di vapore è in accordo con tale decomposizione; essa fu determinata col metodo di Meyer nei vapori di benzoato di amile (261°,5) e diede un numero un poco inferiore al teorico.

$$P = 0,0939 \text{ gr.}$$
$$H_o = 746,4 \text{ mm.}$$
$$t = 13°,5$$
$$V_t = 15,3 \text{ cc.}$$

trovato $d = 5,15$

calcolato per $C_6H_4\begin{cases}Cl\\CH_2.O.C_2H_5\end{cases}$ $d = 5,90$

L'etere paraclorobenziletilico si comporta di fronte all'acido ni-

trico (densità 1,51), come tutti gli altri da me esaminati, dà l'aldeide paraclorobenzoica che si deposita liquida quando si versa nell'acqua la soluzione nitrica, ma che si solidifica dopo poco tempo. L'aldeide purificata mediante il composto col bisolfito e distillazione con vapor d'acqua in corrente d'anidride carbonica, e cristallizzata dall'alcool fonde a 47°,5. Il rendimento è buono e l'aldeide non è accompagnata da prodotti secondari in quantità apprezzabile. Riferendomi a quanto dissi a proposito dell'aldeide parabromobenzoica credo questo metodo di preparazione preferibile a quello seguito da Jackson e White (1).

Il punto di ebollizione da me attribuito all'etere paraclorobenziletilico (225-227°) differisce di dieci gradi da quello dato da Sintenis (215-218°). Ho però ragione di ritenere più esatto il mio e di supporre che l'etere preparato da Sintenis non sia puro, tanto più che trattato con cloro dà un'aldeide paraclorobenzoica che non corrisponde all'analisi e rimane liquida.

Torino—Laboratorio di Chimica della R. Università. Giugno 1887.

Sul parabromobenzoato di etile e sull'acido parabromobenzoico;

di G. ERRERA.

Come risulta dalla memoria precedente (*Azione dell'acido nitrico e del calore sugli eteri*) facendo agire potassa alcoolica sopra un miscuglio di cloruro di parabromobenzile e di bromuro di parabromobenzile ottenni l'etere parabromobenziletilico, $C_6H_4Br.CH_2.O.C_2H_5$, liquido di odore aggradevole di frutta, bollente a 243° (colonna immersa nel vapore) alla pressione di 729 mm. ridotta a 0°, più pesante dell'acqua e in essa insolubile e che mi diede all'analisi i risultati seguenti:

I Da gr. 0,3562 di sostanza risultarono gr. 0,3119 di bromuro d'argento.

(1) Loco citato.

II Da gr. 0,4538 di sostanza risultarono gr. 0,2278 d' acqua e gr. 0,8273 di anidride carbonica; e in 100 parti:

	trovato	calcolato
Br	37,25	37,21
C	49,72	50,23
H	5,57	5,12
O	7,46	7,44
	100,00	100,00

Contemporaneamente si formò un po' d'alcool parabromobenzilico e di acido parabromobenzoico. La soluzione alcoolica di potassa da me adoperata non era molto concentrata.

Elbs in una memoria pubblicata recentemente nel Journal für praktische Chemie, Vol XXXIV pag. 340, asserisce di aver ottenuto mediante questa reazione, un liquido di odore grato di pere, più denso dell'acqua, volatile in una corrente di vapore, solubile nei solventi ordinarî eccettuata l'acqua, bollente alla temperatura non corretta di 236°, sotto la pressione di 713 mm., della composizione seguente:

C 46,6 %
H 4,6 »

Egli lo ritiene parabromobenzoato di etile $C_6H_4Br.COOC_2H_5$ che contiene:

C 47,1 %
H 3,9 »

invece che etere parabromobenziletilico $C_6H_4Br.CH_2OC_2H_5$ il quale richiederebbe:

C 50,2 %
H 5,1 »

Anch'egli, come prodotto secondario, ottiene dell'alcool parabromobenzilico, e pare in quantità più considerevole di quella trovata da me, ma non accenna alla produzione di acido parabromobenzoico. Bisogna notare che l'autore adopera una soluzione di potassa, satura a freddo.

La presenza dell'alcool parabromobenzilico e dell' acido parabromobenzoico si può facilmente spiegare, ammettendo si sia formata prima un po' d'aldeide e questa abbia reagito sulla potassa alcoolica. E forse la quantità maggiore di alcool trovata da Elbs

può esser dovuta alla maggior concentrazione della soluzione potassica da lui adoperata.

Per ciò che riguarda l' etere, Elbs in appoggio dell' opinione che il prodotto da lui ottenuto sia veramente parabromobenzoato di etile, e non etere parabromobenziletilico, adduce il fatto che bollito per cinque ore con soluzione concentrata alcoolica di potassa, dà acido parabromobenzoico p. f. 248°; osserva però che la saponificazione è lenta ed incompleta. Lasciando per ora da parte l' inverosimiglianza che si sia potuta formare per opera della potassa alcoolica una sostanza che viene poi decomposta dallo stesso reattivo, secondo me quest'acido si produce, non in seguito ad una vera saponificazione del preteso parabromobenzoato di etile, ma bensì per l'azione prolungata della potassa alcoolica sull'etere parabromobenziletilico che realmente si deve trovare nel liquido di Elbs, o sopra aldeide eventualmente formatasi. Non è improbabile che anche in questo caso si formi l' alcool corrispondente, come fu osservato nella preparazione dell'etere, ma l' autore non lo ha ricercato, forse perchè avea di mira la saponificazione d'un etere composto.

Per togliere qualunque dubbio intorno a ciò, ho preparato il parabromobenzoato di etile eterificando l' acido corrispondente. A questo scopo sospesi l'acido p. f. 251° nell'alcool ordinario riscaldato a bagno maria, e feci passare una corrente di acido cloridrico finchè si fosse ottenuta una soluzione limpida. Scacciata poi per distillazione la maggior parte dell'alcool, precipitai con acqua, agitai con soluzione diluita di idrato sodico per sciogliere l'acido inalterato e distillai. Passò quasi tutto a temperatura costante, ed ottenni l' etere cercato come un liquido di odore grato di frutta, più denso dell'acqua e in essa insolubile, bollente alla temperatura di 262° (colonna nel vapore) alla pressione di 737,4 mm. ridotta a 0°. Una determinazione di bromo mi diede i seguenti risultati.

Gr. 0,3663 di sostanza fornirono gr. 0,3026 di bromuro d'argento, e su 100 parti:

trovato	calcolato per $C_6H_4<^{Br}_{COOC_2H_5}$
35,11	34,93

Le sue proprietà differiscono completamente da quelle dell'etere parabromobenziletilico da me preparato e da quelle del preteso etere parabromobenzoico di Elbs.

L'etere parabromobenziletilico bolle a 243° (colonna nel va-

pore), il liquido di Elbs a 236° (non corretto), il parabromobenzoato di etile a 262° (colonna nel vapore).

Il primo è così poco alterabile dalla potassa alcoolica che fu ottenuto per azione di questa sul cloruro e bromuro di parabromobenzile; anche la sostanza di Elbs, secondo l'autore stesso, viene decomposta *assai lentamente* della potassa alcoolica *concentrata* e *calda*; l'etere parabromobenzoico ottenuto dall' acido viene invece saponificato *immediatamente*, *a freddo* e *in modo completo* da una soluzione alcoolica satura di potassa, formandosi l' acido parabromobenzoico corrispondente.

L'etere parabromobenziletilico trattato con acido nitrico di densità 1,51 viene trasformato nell'aldeide parabromobenzoica (vedi memoria precedente), il parabromobenzoato di etile invece nelle medesime condizioni si nitra, e si forma l'etere metanitroparabromobenzoico, come dall'analisi seguente:

Gr. 0,3749 di sostanza fornirono 16,5 cc. di azoto alla pressione di 741,8 mm. ridotta a 0° ed alla temperatura di 18°,5; e su 100 parti:

	trovato	calcolato
N	4,99	5,11

L'etere metanitroparabromobenzoico $C_6H_3\begin{cases} Br & (4) \\ NO_2 & (3) \\ COOC_2H_5 & (1) \end{cases}$ si presenta in bei cristalli ben sviluppati, fonde a 74° ed è identico col composto preparato da Hübner, Philipp ed Ohly (1) eterificando l' acido metanitroparabromobenzoico.

Da tutto ciò si conchiude che il liquido descritto da Elbs deve considerarsi come etere parabromobenziletilico impuro, e non come parabromobenzoato di etile, che, per la facilità con cui si saponifica, non si sarebbe potuto formare nelle condizioni indicate dall'autore.

Non avendo trovato nella letteratura chimica che pochi ragguagli intorno alla preparazione dell' acido parabromobenzoico, credo non inutile dare qualche particolare intorno ad essa.

Partii dal bromotoluene, liquido ottenuto per distillazione frazionata del prodotto dell' azione del bromo sul toluene, e costi-

(1) Ann. Ch. Pharm **143**, 248.

tuito, come è noto, da un miscuglio di orto e paraderivato. Feci bollire 30 grammi del liquido con un miscuglio di 240 grammi di bicromato potassico, 330 grammi d' acido solforico, 360 grammi d'acqua, e sospesi l' ossidazione dopo tre giorni, quando cioè s'erano fatte assai scarse le goccie oleose, che da principio ricadevano in abbondanza lungo la canna del refrigerante. Durante tutta l'operazione si sviluppò un po' di bromo messo in libertà per la decomposizione dell'ortocomposto. Dopo raffreddamento filtrai, ed introdotta in un pallone con soluzione di idrato sodico la massa verde cupo rimasta sul filtro, la sottoposi all'azione d'una corrente di vapor d' acqua. Questa trasportò qualche grammo di prodotti liquidi e solidi che constatai essere un miscuglio di bromoderivati superiori del toluene, formatisi per mezzo del bromo proveniente dall' ortocomposto distrutto. Acidificai con acido cloridrico la soluzione sodica rimasta nel pallone e separata prima dall' ossido di cromo, ed ottenni così da 30 grammi del miscuglio di orto e parabromotoluene, circa 15 grammi d'acido.

Dopo tre cristallizzazioni dall'alcool ebbi l'acido parabromobenzoico perfettamente puro p. f. 250-251°, come dall'analisi seguente:

Da gr. 0,2863 di sostanza risultarono gr. 0,2690 di bromuro d'argento e su 100 parti:

	trovato	calcolato
Br	39,98	39,81

Non trovai traccia di acido ortobromobenzoico; nelle acque madri alcooliche rimase piccola quantità di acidi benzoici polibromurati dovuti al bromo libero, proveniente dalla decomposizione dell'ortobromotoluene per opera del miscuglio cromico.

Torino, Laboratorio di Chimica della R. Università. Giugno 1887.

Ricerche di Chimica Vulcanologica sulle rocce e minerali del Vulture-Melfi:

di L. RICCIARDI.

Il Vulture è un vulcano estinto della Basilicata, celebrato fin da Orazio ed in seguito illustrato da naturalisti indigeni e stranieri quali il Brocchi, Abich, Daubeny, Palmieri, Scacchi e pochi anni addietro dal chiaro geologo Prof. C. De Giorgi, il quale ultimo ne ha stabilita la cronologia; questo monte, secondo alcuni scrittori di geologia, ebbe le sue fasi eruttive nei tempi preistorici, altri credono che la sua formazione sia coeva a quelli dell'Alvernia ed altri infine ammettono che le sue eruzioni ebbero luogo contemporaneamente a quelle dei crateri di Roccamonfina.

Il prof. De Giorgi è d'opinione che il Vulture (su cui si contano almeno altre 12 bocche di crateri parassiti) coi vulcani minori di Melfi e della Braida, comparvero in *sul finire del pliocene*, e secondo l'a., molto probabilmente, la prima esplosione precedette la comparsa dell'uomo.

Tanto il Vulture che gli altri crateri si trovano sulla stessa zona intermedia fra l'Appennino ed il gruppo appulo-garganico.

Il Vulture è situato nel circondario di Melfi e rappresenta il principale centro delle antiche eruzioni: centri secondari sono i crateri della Braida e di Melfi. L'area vulcanica è assai estesa nei territori di Melfi, Rionero, Barile, Rapolla, Atella e Ripacandida, s'estende ad oriente fino a Venosa e circonda Melfi anche dalla parte di tramontana; occupa tutta l'estensione del bosco di Monticchio fino all'incontro dell'Ofanto, nel gomito che questo fiume fa intorno al Vulture, ed in basso fino alla fiumara di Atella. Il Vulture sorge isolato nel mezzo di un vasto altipiano ondulato, la cui media elevazione è di 500 a 600 m. e ch'è costituito in gran parte dalle deiezioni del Vulcano. La base di questo è larga una ventina di chilometri; in alto si restringe a due. La sua cima

presenta sette vertici, dei quali i più elevati sono il Vulture o Pizzuto di Melfi (1329 m.) ed il San Michele (1263m.) (1).

Daubeny sostenne che l'Isola d'Ischia, i Campi Flegrei, il Vesuvio Somma ed il Vulture si trovino distribuiti sopra una linea un pò sinuosa, diretta da E. N. E. ad O. S. O., la quale attraversa l'Appennino presso Avellino. La frattura dunque che parte da Ischia ed, attraverso la Penisola, giunge fino al Vulture, rappresenta, secondo l'egregio vulcanologo, una larga zona di numerosi fenomeni pseudo vulcanici. E tra il Vesuvio ed il Vulture trovasi il lago denominato anticamente *Ampsanctus mefita*, presso Frigento, ed a breve distanza dalla Via Appia, tra Mirabella e Trevico, da dove si sviluppano incessantemente considerevoli quantità di gas, tra i quali predomina l'H_2S e l'CO_2, (2) « e nella contrada detta Mattine, in una prateria di 2 chilometri vi sono una trentina di moffette, dove alll' acido carbonico talvolta si associa l'acido solfidrico » (3).

Daubrèe (3) dice che le contrade dove non si vedono affiorare rocce eruttive, ma che sono rotte dalle dislocazioni profonde, possono essere pure sede di esalazioni di acido carbonico.

Vuolsi che l'attività endogenica in quelle località non sia del tutto spenta e difatti, a voler giudicare dai terremoti che spesso tormentano quelle contrade, questa ipotesi sarebbe avvalorata.

Dalla storia di Melfi del Signor Canonico Arameo, tolgo le seguenti notizie sui memorabili terremoti che portarono la desolazione in quelle contrade: — 20 Dicembre 1456, un terremoto che si estese a quasi tutto l' ex Regno di Napoli; — 8 Settembre 1694; 20 Marzo 1731, che distrusse la città di Foggia e continuò per qualche tempo con frequentissime scosse; — 17 e 29 Novembre 1722; — 26 luglio 1805, anche estesissimo, — e quello di Agosto 1851, che distrusse molti paesi sulle falde del Vulture e s'ebbero più di 700 morti. Altri terremoti avvenuti nella zona del Vulture sono riportati nella pregevole opera del Chiarissimo Prof. Giuseppe Mercalli « *Vulcani e fenomeni Vulcanici in Italia.* »

(1) C. De Giorgi. Note geologiche sulla Basilicata. Boll. del R. Comit. geol. d'Italia 1879. p. 622.

(2) Ing. Segrè. (Rend. R. Istituto. Lomb. di Sc. e Lett. vol. XIX, fascicolo VII, (1886).

(3) G. Mercalli. Vulcani e fenomeni vulcanici in Italia. Milano 1881, p. 203.

(4) Les eaux souterraines. Revue des deux Mondes. Paris, 15 Juin 1887. p. 872.

Rocce e minerali del Vulture

I materiali eruttati da questo ignivomo monte, spesso sono costituiti da ammassi di *augite* o di *auina*, minerali cementati da altri detriti vulcanici. Altre volte se ne trovano ricchi di *mica nera*, oppure di *ferro titanifero* e sporadicamente si rinvengono frammenti o minuti cristalli di *leucite*. Mi è riuscito facile ottenere la separazione di questi minerali in grazia della debole coesione che presentava la massa fondamentale. Ometto la descrizione delle proprietà fisico-chimiche dei minerali di cui qui sotto riproduco la composizione centesimale, perchè sono troppo note in seguito alle ricerche fatte da altri analizzatori pei minerali di altre rocce vulcaniche.

Ecco intanto i risultati da me ottenuti:

Auina del Vulture

	(azzurra (1)	(bianco sporco)
SiO_2	33,78	34,58
SO_3	12,31	8,09
Al_2O_3	27,42	27,59
CaO	10.08	11,55
MgO	—	tracce
Na_2O	13,26	13,57
K_2O	3,23	tracce
Perdita al fuoco	—	5,38
	100,08	100,86
Densità =	2,456	2,448

Pirossene Augite

SiO_2	50.69
Al_2O_3	4,55
Fe_2O_3	1,51
FeO	6,57
MnO	tracce
CaO	23.13
MgO	13,02
Perdita al fuoco	0,91
	100,38

Densità a + 25° C = 3,005

(1) L. Ricciardi. Gazzetta Chimica Italiana, 1887. t. XVII p. 146.

Mica (nera)

SiO_2	35,60
Al_2O_3	11,20
Fe_2O_3	8,33
FeO	17,22
MnO	0,52
CaO	3,20
MgO	14,26
K_2O	2,71
Na_2O	4,02
Perdita al fuoco	3,20
	100,26

Densità a + 25° C = 2,624

Leucite

SiO_2	54,94
Al_2O_3	25,10
FeO	tracce
CaO	1,80
MgO	tracce
K_2O	15,18
Na_2O	1,23
Perdita al fuoco	2,13
	100,38

Densità a + 26° C = 2,472

Magnetite

SiO_2	12,07
Fe_2O_3	56,79
FeO	31,26
	100,12

Densitá a + 25° C = 4,782

Lava del Vulture. La roccia è ricca di pirosseni augite e contiene piccole quantità di ferro titanifero; finamente polverizzata, viene attirata dalla calamita: La polvere, esposta al dardo del cannello ferruminatorio, fonde facilmente in un vetro nero, opaco, magnetico. La polvere è di color grigio chiaro, che dopo calcinazione rimane incoerente, di color rosso mattone. Umettata sulla carta rossa di tornasole, dà reazione alcalina.

Gli acidi minerali, a caldo, la decompongono parzialmente. Coi fondenti dà la perla del ferro, a caldo.

Composizione centesimale

SiO_2	46,72
Ph_2O_5	0,73
Al_2O_3	19,50
Fe_2O_3	3,03
FeO	5,02
MnO	0,37
CaO	16,28
MgO	4,41
K_2O	1,24
Na_2O	2,09
Perdita al fuoco	1,13
	100,52

Densità a $+ 26^\circ$ C = 3,012

Altro campione di roccia dello stesso cratere contiene i seguenti minerali: *Pirossene augite*, *ferro-titanifero e Auina*. Ridotto in polvere, questa è di color grigio verdastro, che per la calcinazione diventa rossastra. Porzione di polvere, al dardo ferruminatorio, fonde facilmente in un vetro nerastro, poco magnetico; dà reazione alcalina. Con gli acidi minerali e coi fondenti si comporta come la precedente.

Composizione centesimale

SiO_2	45,37
SO_3	1,30
Ph_2O_5	0,28
Al_2O_3	14,11
Fe_2O_3	5,06
FeO	7,08
MnO	0,26
CaO	17,11
MgO	7,56
K_2O	0,62
Na_2O	1,34
Perdita al fuoco	0,65
	100,74

Densità a + 26° C = 2,574

Altra roccia contiene frammenti di *leucite*, di *magnetite* ed è piuttosto ricca di *mica nera* e di *auina*. Polverizzata, è di color grigio oscuro , che per la calcinazione diventa rossastro. La polvere al dardo, fonde facilmente in un vetro nero, opaco, magnetico.

Composizione centesimale

SiO_2	36,35
SO_3	2,12
Ph_2O_5	0,63
Al_2O_3	12,37
Fe_2O_3	5,26
FeO	11,71
MnO	0,42
CaO	16,82
MgO	7,46
K_2O	1,38
Na_2O	2,07
Perdita al fuoco	4,11
	100,80

Densità a + 26° C = 2,840

Cima del Vulture. La roccia è costituita da un'ammasso di mica nera cementata da minuti cristallini bianchi di auinà ed altri detriti e di pirossene. Ridotta in polvere, è di color grigio oscuro, che per la calcinazione acquista una tinta rossastra. Porzione di polvere umettata, sulla carta rossa di tornasole dà una leggiera reazione alcalina; al dardo ferruminatorio fonde in un vetro verdastro, opaco, non magnetico.

Composizione centesimale

SiO_2	47,71
SO_3	2,12
Ph_2O_5	tracce
Al_2O_3	9,37
Fe_2O_3	5,31
FeO	9,53
MnO	0,81
CaO	15,13
MgO	7,06
K_2O	1,01
Na_2O	2,21
Perdita al fuoco	0,41
	100,67

Densità a + 26° C = 2,992

Roccia oolitica. Naturalmente di color rosso mattone; polverizzata, conserva il colore della massa, che, calcinata , diventa di color rosso cupo. Con HCl, a caldo, si sviluppa H_2S.

Composizione centesimale

SiO_2	42,78
SO_3	0,52
Ph_2O_5	0,31
Al_2O_3	11,07
Fe_2O_3	17,07
FeO	5,51
MnO	0,42
CaO	12,57
MgO	4,23
K_2O	0,72
Na_2O	1,11
Perdita al fuoco	4,02
	100,33

Tufo giallastro del Vulture contenente molti cristalli di auina azzurra. Ridotto in polvere, è di color giallastro, che per la calcinazione diviene rossastro. Gli acidi minerali a caldo decompongono la polvere incompletamente. Con HCl si sviluppa H_2S.

Composizione centesimale

SiO_2	41,77
SO_3	2,65
Ph_2O_5	tracce
Al_2O_3	14,05
Fe_2O_3	4,21
FeO	11,03
MnO	1,23
CaO	12,52
MgO	3,40
K_2O	1,38
Na_2O	6,23
Perdita al fuoco	1,80
	100,27

Melfi. Il vulcano di Melfi si rivela come centro di eruzione indipendente da quello del Vulture. Esso forma una collina su cui sta la città di Melfi, a 531 m. sul mare. Ha forma conica perfettamente isolata, base ellittica, circondata per tre quarti dal torrente *Melfia*. L'antico cratere vuolsi si trovasse laddove sorge oggidi il castello del Principe Doria, a N. O. di Melfi. Dista sette chilometri dal Vulture (C. De Giorgi).

I componenti mineralogici che si rinvengono nei prodotti di questo vulcano , sono gli stessi che compongono i materiali del Vulture , ad eccezione della *leucite* che pare sia più abbondante , almeno nelle rocce che a me furono gentilmente inviate dalla famiglia Severino alla quale mi fo un dovere di rendere pubbliche grazie.

La roccia fondamentale che costituisce il cratere di Melfi, è di color grigio oscuro, d'aspetto porfirico per l'abbondanza di cristalli ben determinati di *augite*, di *auina* e di *leucite*. Ridotta in polvere, è di color grigio, che per la calcinazione diventa rossastro. Fonde facilmente al cannello in un vetro nerastro, opaco, debolmente magnetico; dà reazione alcalina.

Gli acidi minerali attaccano , a caldo , la polvere di questa roccia.

Composizione centesimale

SiO_2	42,16
SO_3	4,11
Ph_2O_5	0,26
Al_2O_3	16,25
Fe_2O_3	3,02
FeO	9,03
MnO	0,72
CaO	10,05
MgO	3,11
K_2O	7,06
Na_2O	2,13
Perdita al fuoco	2,13
	100,03

Densità a + 26° C = 2,615

Picco San Michele (1263 m. sul livello del mare). La roccia è un *auinofiro*. Polverizzata , è di color grigio oscuro, che per la calcinazione acquista un colore rossastro.

Una piccola quantità di polvere al dardo ferruminatorio, fonde facilmente in un vetro nerastro, opaco, poco magnetico.

Altra quantità umettata sulla carta rossa di tornasole, dà una marcata reazione alcalina. Con l'acido cloridrico a caldo viene parzialmente decomposta con sviluppo di H_2S.

Composizione centesimale

SiO_2	39,74
SO_3	3,26
Ph_2O_5	0,41
Al_2O_3	10,27
Fe_2O_3	6,07
FeO	13,11
MnO	0,63
CaO	19,11
MgO	4,18
K_2O	0,63
Na_2O	3,12
Perdita al fuoco	0,50
	101,03

Densità a + 26° C = 2,630

Melfi (Vulcanello). La roccia è molto compatta, di color grigio oscuro; polverizzata, conserva il colore della massa, che per la calcinazione diventa rosso oscura.

Composizione centesimale

SiO_2	42,63
SO_3	2,07
Ph_2O_5	0,34
Al_2O_3	18,91
Fe_2O_3	5,06
FeO	9,16
MnO	0,36
CaO	12,11
MgO	3,60
K_2O	1,35
Na_2O	2,66
Perdita al fuoco	2,12
	100,37

Densità a + 26° C = 2,538

Tufo di Melfi. È di color giallastro; polverizzato conserva il colore della massa che per la calcinazione diviene rossastra. Altro tufo giallastro (A) contenente nella massa squamette di mica e frammenti di pirossene augite, ridotto in polvere, è di color giallastro, che per la calcinazione acquista una tinta rossastra.

Composizione centesimale

		(A)
SiO_2	58,18	53,11
Ph_2O_5	tracce	tracce
Al_2O_3	14,88	15,32
Fe_2O_3	8,06	11,46
CaO	6,82	8,13
MgO	1,80	3,82
K_2O	tracce	2,32
Na_2O	tracce	4,18
Perdita al fuoco	10,13	2,02
	99,87	100,36

Tufo di Barile (a). La roccia è costituita da minuti detriti vulcanici esenti di frammenti calcarei. È di color giallastro.

Tufo di Rendina (b) In massa è di color bianco sporco; calcinato acquista una tinta rosea.

Composizione centesimale

	(a)	(b)
SiO_2	45,94	91,23
Al_2O_3	27,12	3,09
Fe_2O_3	18,75	tracce
MnO	tracce	tracce
CaO	4,09	2,01
MgO	3,11	tracce
Alcali	tracce	tracce
Perdita al fuoco	2,06	3,82
	101,07	100,25

Dopo la ipotesi di già accennata dal Daubeny (1) il Prof. G. Ponzi (2) ammise che fra i vulcani d'Italia vi fossero relazioni per mezzo di fenditure sotterranee nella crosta consolidata del nostro pianeta; questa ipotesi venne combattuta dagli illustri Professori L. Palmieri e A. Scacchi (3). Questi naturalisti, prendendo ad esaminare i vulcani della regione del Vulture e gli altri della Campania, dimostrarono che non vi era fra essi alcun rapporto. Ulteriori ricerche del chiaro Prof. I. Roth (4) e mie (5) hanno ciò confermato.

Dall'elaborato lavoro dei Prof. Palmieri e Scacchi, risulta che, « le tre regioni della Campania sono formate dal Monte di Somma una col Vesuvio, dalla regione Flegrea, e dai Vulcani di Roccamonfina, e per le differenze che le medesime ci offrono, si nelle loro condizioni topografiche, che nel periodo intorno ai loro incendî, e

(1) Narrative of an escursion to the lake Amsanctus and to Mount Vultur in Apulia in 1834. Oxford 1835.

(2) Mèmoire sur la zone volcanique d' Italie. Bull. de la Soc. gèol. de France. 1849-50.

(3) Della regione vulcanica del Monte Vulture ecc. Napoli 1851.

(4) Appunti sull'Isola di Ponza. R. Accad. di Berlino, 1882. N. 291.

(5) I tufi del Napolitano. Atti dell' Accad. Gioenia di Catania. S. III. T. XVIII. p. 37. 1885.

nelle produzioni caratteristiche di ciascuna di esse ec. ec. mostrano che le sotterranee loro bolge sono del tutto separate. Intanto, conchiudono: « la regione del Vulture per l'insieme dei suoi caratteri è molto più somigliante ai Vulcani di Roccamonfina che ad alcuna delle altre due contrade vulcaniche ».

Con argomenti inconfutabili, i due illustri scienziati dimostrarono che l' ipotesi del Daubeny e del Ponzi era da scartarsi. In una mia recente pubblicazione « *sull'allineamento dei Vulcani Italiani* (1) ho dimostrato qualmente i vulcani Vulture - Melfi si trovino sopra una fenditura che parte dal centro vulcanico sottomarino africano e giunge nella Basilicata. Credo superfluo mettere in confronto la composizione chimica delle rocce dei Vulcani della Campanìa, con i risultati da me ottenuti analizzando i prodotti delle eruzioni del Vulture - Melfi, perchè in altri miei lavori ho già accennato ai principali rapporti che passano tra le rocce dei vulcani Italiani: pur tuttavia, come conclusione, faccio rilevare che le rocce del Vulture sono in generale le più povere in silice, e ciò è dovuto indubbiamente all'abbondanza di auina, minerale, che in alcune rocce è tanto abbondante da farle considerare con auinofere.

Vulture-Melfi fin' oggi sono stati considerati come gli unici vulcani sul versante Appenninico Adriatico, ma poco tempo addietro, in una escursione da me fatta a *Canossa*, osservai un cratere estinto che costituisce la rocca di *Rossena*. La scoperta di questo antico vulcano può spiegarci le numerose fratture, le emanazioni gassose ed i vulcani di fango, che si trovano su quest' altro versante Appenninico. Ora attendo alle analisi delle rocce di Rossena, ed i risultati formeranno argomento di altra nota.

(1). Reggio Emilia. Borghi, Libraio--Editore 1887.

Trasformazione degli acidi fumarico e maleico in acido aspartico e in asparagina;

nota di M. E. G. KOERNER ed A. MENOZZI.

In una Nota letta il 29 luglio 1880 all'Istituto Lombardo di Scienze ecc, annunciammo di aver trovato un metodo per eliminare l'azoto da alcune sostanze organiche, metodo che consiste nell'introdurre nella molecola azotata, successivamente, dei gruppi metilici, operando in condizioni tali, che l'alcaloide così generato si scinda in modo da perdere l'azoto assieme ai gruppi metilici introdotti. (1) Descrivemmo allora la trasformazione dell' acido aspartico in fumarico, e indicammo una serie di altri composti pei quali ci parve interessante di applicare la nuova reazione, sia sotto il punto di vista di stabilire il limite della medesima, sia per le nuove sostanze che ne potessero derivare.

Nell' esecuzione del programma indicato in quella Nota, abbiamo sempre ottenuto conferma delle nostre previsioni e verificato, che la reazione in via generale procede essenzialmente nel senso indicato, salvo alcune varianti e fenomeni secondarj, dipendenti dalle strutture speciali delle differenti sostanze trattate.

Abbiamo già comunicata la trasformazione della tirosina in acido metilparacumarico e in paracumarico (2), come pure il passaggio dalla leucina naturale levogira ad un nuovo acido non saturo $C_6H_{10}O_2$ (3), il quale secondo nuovi fatti, da noi constatati, è acido deidroisobutilacetico, in quanto può essere trasformato per addizione di acido bromidrico e successiva riduzione, in acido isobutilacetico, cui conseguentemente si riferisce anche la leucina naturale (ottenuta dalla caseina).

Possiamo aggiungere che l'α-alanina, per scissione del prodotto della metilazione, ci ha fornito l'acido acrilico; come pure che dal-

(1) Alla stessa reazione, partendo da altre considerazioni, è arrivato alcuni mesi dopo di noi il prof. A. W. Hofmann di Berlino (*Chem. Gesellschaft.*, Berlin XIV, pag. 496, marzo 1881) che, come è noto, realizzò l'eliminazione dell'azoto dalla piperidina e dalla coniina.

(2) *Rendiconti* 1881, seduta del 4 agosto.

(3) Ibid. 1883, seduta dell'11 gennajo.

l'acido α-ammidobutirrico normale abbiamo ottenuto l'acido α-crotonico fusibile a 72° C. Riserviamo a prossime comunicazioni altri esempi analoghi che sempre più confermano la generalità di questo metodo.

È facile comprendere che presenterebbe un interesse rilevante il potere con altrettanta facilità realizzare la reazione inversa ed introdurre di nuovo l'azoto nelle sostanze prive di questo elemento risultanti colla trasformazione sopraindicata.

Nel corso delle nostre ricerche, basandoci sulle considerazioni che seguono, siamo riesciti a istituire un metodo, a quanto pare, assai generale, con cui si può raggiungere siffatto scopo.

Confrontando la composizione delle sostanze azotate, da cui si parte, con quella dei prodotti di scissione privi di azoto, a cui si giunge, facendo astrazione dal meccanismo della reazione e dai termini intermediarj, si scorge che i prodotti finali differiscono dalle sostanze originarie per contenere in meno gli elementi di una molecola di ammoniaca, in luogo dei quali vi si trova una doppia legatura fra due atomi di carbonio, di cui uno costantemente era dapprima unito all'azoto, che fu eliminato.

Ciò posto, ne risulta che le sostanze azotate primitive dovrebbero rigenerarsi, se si giungesse a sostituire la doppia legatura di quei due atomi di carboni, rispetto ad uno di essi con un atomo di idrogeno e rispetto all'altro col gruppo NH_2, ossia aggiungendo complessivamente gli elementi di una molecola di ammoniaca al prodotto non saturo. L'esperimento ha pienamente confermato queste previsioni, in quanto che dopo varj tentativi fatti, in condizioni differenti, siamo riesciti nel nostro intento, trovando nell'azione dell'ammoniaca alcoolica sugli eteri composti degli acidi non saturi la via che conduce allo scopo desiderato.

Ci limitiamo per ora, di riferire a titolo di primo esempio i risultati ottenuti cogli eteri etilici degli acidi fumarico e maleico, con ognuno dei quali abbiamo realizzato la sintesi dell'acido aspartico e dell'asparagina.

Scaldando etere fumarico (preparato col sale d'argento e ioduro etilico), con ammoniaca alcoolica nel rapporto di 10 gr. di etere per 40 gr. circa di ammoniaca alcoolica di 12 $^0/_0$, entro tubi, ad una temperatura di circa 105-10°, e per 7 a 8 ore, si ottengono tre prodotti; uno solido, cristallino, appena colorato, che ricopre le pareti del tubo; uno sciropposo, in piccola quantità, che aderisce al precedente; ed uno liquido che resta nella soluzione alcoolico-ammoniacale, e che costituisce il prodotto principale della rea-

zione. Per separarli si decanta il liquido alcoolico-ammoniacale, si libera questo dall'alcool e dall'ammoniaca per distillazione a b. m. si tratta il residuo con acqua, che scioglie una parte identica alla sostanza sciropposa sopradetta, lasciando indisciolto un olio incolore in cui galleggiano cristalli identici al deposito cristallino del tubo. Estraendo con etere, si scioglie soltanto quest'olio, che rimane quasi puro in seguito a lenta distillazione dell'etere. È fortemente rifrangente, incolore, più pesante dell'acqua, solubile negli acidi diluiti, e da questa soluzione precipitabile con alcali, e può per questa proprietà essere facilmente separato da piccole quantità di etere fumarico eventualmente ancor presente. Può essere distillato inalterato, se impiegato in piccola quantità, e se si riscalda con cura, sotto pressione diminuita, e bolle fra 150-154° C. sotto pressione di 25 mm., mentre nella distillazione di grande quantità ove il riscaldamento si protrae, una parte in ultimo si scompone assumendo reazione alcalina e odore ammoniacale.

Secondo le trasformazioni di cui è suscettibile, quest'olio costituisce l'etere bietilico dell' acido aspartico, etere non descritto finora.

La sostanza cristallina depositata nel tubo si libera dalla materia sciropposa aderente mediante lavatura con acqua fredda, e si purifica cristallizzandola un paio di volte da acqua bollente, ove è soltanto scarsamente solubile. Per raffreddamento si separa sotto forma di piccoli aghi splendentissimi, insolubili nell'alcool e nell'etere, pochissimo solubili nell'acqua fredda; riscaldati al tubetto cominciano ad alterarsi soltanto verso 250°, annerendo. La soluzione acquosa è neutra. L'analisi ha dato i risultati seguenti:

Da gr.0,2397 di sostanza si ebbero gr.0,3689 di CO_2 e gr.0,1145 di H_2O; da gr. 0,1515 di sostanza si ottennero c. c. 32,8 di azoto alla temperatura di 19° C. e alla pressione di 751 m.m., 5.

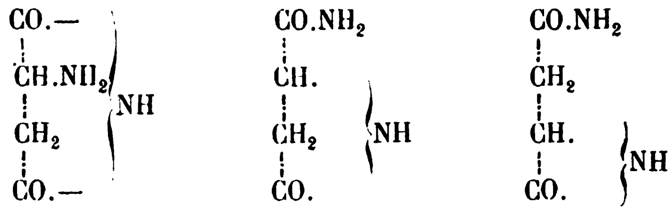
Ciò che corrisponde a:

C	%	41,98
H	»	5,31
N	»	24,66.

I quali risultati conducono alla formola $C_4H_6N_2O_2$, che richiede

C	%	42,10
H	»	5,26
N	»	24,56

La formula $C_4H_6N_2O_2$ è quella della fumarammide e della maleinammide, sostanze che erano da aspettarsi in questa reazione. Il comportamento però della sostanza dimostra che si tratta d'un composto di struttura diversa, come del resto anche l'aspetto è diverso da quello della fumarammide. Le reazioni finora studiate sono in armonia colle seguenti tre formule:



delle quali la prima è quella dell'immide aspartica non ancor conosciuta, ed essa è la più probabile. Infatti, la sostanza bollita con idrato baritico elimina soltanto metà del suo azoto sotto forma di ammoniaca, trasformandosi in acido aspartico inattivo, identico con quello del Dessaignes e del Pasteur.

Gr. 3,126 di sostanza, trattati con idrato di bario, diedero gr. 0,4605 di ammoniaca. Ciò che corrisponde a

$$NH_3 \text{ svolta } 14{,}73\ \%.$$

La teoria per la formula $C_4H_6N_2O_2$ e per una mol. di NH_3, richiede:

$$NH_3\ \% - 14{,}91\ .$$

La sostanza riscaldata in tubi chiusi con ammoniaca alcoolica a 100-105° non si altera sensibilmente, anche protraendo il riscaldamento per più giorni; mentre sottoposta allo stesso trattamento con ammoniaca acquosa si scioglie nello spazio di 12-15 ore circa, e la soluzione contiene asparagina. accompagnata da un' altra sostanza fortemente acida, di cui non è ancora compiuto lo studio e che pare essere un composto di acido aspartico con asparagina; certo è che la soluzione fornisce con acetato basico di piombo un copioso precipitato bianco, che scomposto con acido solfidrico, fornisce acido aspartico inattivo, mentre il liquido, da cui fu separato il precipitato, libero dal piombo, dà in seguito a concentrazione asparagina.

In quanto concerne la sopradescritta sostanza oleosa, che forma il prodotto principale dell'azione dell'ammoniaca alcoolica sull' etere fumarico, la trasformazione più importante constatata è quella che la sostanza subisce sotto l'azione dell'ammoniaca acquosa. A 100° si discioglie in poche ore e il liquido incolore fornisce per evaporazione un'abbondante cristallizzazione di asparagina. Questa è chimicamente del tutto identica coll'asparagina naturale, e contiene egualmente una molecola di acqua che perde a 100° C.

Gr. 1,4858 perdettero a 100° C gr. 0,1786 di acqua, corrispondente ad acqua per cento 12,02, invece di 12 richiesti dall' asparagina;

gr. 0,2479 di sostanza , essiccata a 100°, diedero gr. 0,3289 di CO_2 e gr. 0,1382 di H_2O;

gr. 0,2111 di sostanza fornirono c.c. 40,1 di azoto a 20° C. e sotto 754,5 mm. di pressione.

Da cui si ha:

	trovato	calcolato per $C_4H_8N_2O_3$
C per 100	36,18	36,36
H »	6,15	6,06
N »	21,56	21,37

La soluzione acquosa del prodotto però è otticamente inattiva, e parimenti fu trovata inattiva quella ammoniacale concentrata. I cristalli tuttavia, come risulta dalle osservazioni dell'ing. La Valle, sono tutti emiedrici. Ecco quanto ci comunica:

« I cristalli mandatimi sono emiedrici, gli uni destri, gli altri « sinistri, ed in rapporto quasi uguale ; taluno è aggruppamento « parallelo di due individui, uno destro e l'altro sinistro, ugual« mente sviluppati, che si potrebbe anche considerare come gemello « ad essi paralleli che tende a formare un cristallo oloedrico, se le « forme si compenetrassero completamente. Ciò spiega l' inattività « della soluzione complessiva che evidentemente contiene eguali « quantità delle due varietà. »

L'*etere maleico*, sottoposto agli stessi trattamenti si è comportato in modo affatto analogo a quello descritto per l' etere fumarico, e diede anche i prodotti sensibilmente nello stesso rapporto. Aspettiamo i risultati dello studio cristallografico di questa asparagina, intrapresa dal sig. Ing. La Valle per discutere la causa dell'isomeria tra l'acido maleico ed il fumarico.

È nostra intenzione di applicare la sopradescritta nuova rea-

zione agli eteri composti di altri acidi non saturi, e di sostituire d'altra parte l'ammoniaca con ammine primarie e secondarie ; e possiamo sin d'ora dichiarare che alcuni degli acidi pirocitrici hanno già fornito risultati consimili, mentre l'etere cinnamico, a quanto pare, dà la fenillactimide , sostanza che per la sua struttura presenta una certa quale analogia colla sostanza cristallina aghiforme, che si ha dagli eteri fumarico e maleico.

Così pure colla metilammina e colla dimetilammina abbiamo già ottenuti gli acidi metil- e dimetilaspartico, il primo dei quali costituisce per l'acido aspartico ciò che è la sarcosina per la glicocolla.

Nel mentre differiamo a studio compiuto l' esposizione particolareggiata dei risultati ottenuti con queste sostanze , crediamo opportuno, di comunicare già tra breve l'esito dei tentativi in corso, onde stabilire , se e quali altri gruppi di composti organici non saturi, come idrocarburi, alcooli, cumarine, ecc., siano suscettibili di analoga trasformazione, e se altrettanto possano fare sostanze a tripla legatura fra due atomi di carbonio.

Di alcuni amido-acidi;

di O. REBUFFAT.

Onde servirmene in altre mie ricerche, ho preparato due nuovi amidoacidi, facendo reagire (secondo il metodo di Curtius: Ber. XVII 1863) le anidridi acetica e benzoica sulla fenilglicina.

Acido acetilfenilamidoacetico (acetilfenilglicina). Gr. 8 di fenilglicina, gr. 10 di anidride acetica e gr. 100 di benzina si scaldano a ricadere per 7 ore. Col procedere della reazione le pareti del palloncino si ricoprono di un deposito cristallino che diviene man mano più abbondante.

A reazione finita si decanta la benzina e si scioglie il deposito cristallino in una soluzione di carbonato sodico, si agita inoltre la benzina decantata con un poco della stessa soluzione, si riu-

niscono le due soluzioni alcaline e si precipitano con acido cloridrico. Il precipitato viene cristallizzato dall'acqua bollente dalla quale si separa in laminette madreperlacee fus. a 190-191°.

Queste seccate a 100° hanno dato:

C	62,29	62,09
H	6,21	6,38
N	7,31	
	7,68	

mentre per $\genfrac{}{}{0pt}{}{C_2H_3O}{C_6H_5}>N.CH_2COOH = C_{10}H_{11}O_3N$ si calcola

C 62,27 H 5,69 N 7,25.

L'acetilfenilglicina è facilmente solubile nell'acqua e nell' alcool, pochissimo nella benzina e negli altri solventi.

Allorquando la fenilglicina adoperata non è perfettamente pura si ottiene, cristallizzando l'acido grezzo dall'acqua bollente, una sostanza in fiocchetti senza splendore che per quanto si ricristallizzi dall'acqua, o dall' acqua-alcool, fonde sempre a 185°. Lavandola però con benzina bollente il suo punto di fusione risale man mano a 190-191° e ricristallizzandola allora dall'acqua dà i cristalli laminari e madreperlacei già sopradescritti.

Nella benzina primitiva, già estratta con carbonato sodico non resta disciolta che una tenue quantità di sostanza resinosa.

Acido benzoilfenilamidoacetico (benzoilfenilglicina). Gr. 15 di fenilglicocolla, gr. 22 di anidride acetica e gr. 100 di benzina si scaldano a ricadere per sei ore. Il prodotto della reazione è un liquido denso che vien estratto con soluzione di carbonato sodico. Dalla benzina così estratta si ha, distillandola, un residuo non ancora esaminato. L'estratto alcalino si precipita con acido cloridrico ed il precipitato molle e di color bruno si estrae ripetutamente con acqua bollente, sino a che questo pel raffreddamento non lasci depositare più acido benzoico.

Il residuo delle estrazioni è una sostanza gommosa, di color bruno, solubilissima nell'alcool, l'etere, il cloroformio e la benzina, dai quali solventi, anche per lentissima evaporazione separasi sempre allo stato gommoso. Si scioglie nel carbonato sodico con effervescenza e gli acidi la riprecipitano allo stato gommoso. La soluzione sodica decolorata con carbone animale e lasciata ad evapo-

rare lentissimamente alla ordinaria temperatura, depone dopo qualche mese dei grandi cristalli tabulari, che separati dall'acqua madre e sciolti in acqua danno con acido cloridrico diluito un precipitato bianco, amorfo, p. f. 63°.

Questo, seccato nel vuoto sull'acido solforico ha dato:

C 70,43 H 5,37 N 4,48

mentre per $\frac{C_7H_5O}{C_6H_5}>N.CH_2COOH = C_{15}H_{13}NO_3$ si calcola

C 70,88 H 5,09 N 5,49

La deficienza nel per cento dell'azoto si spiega con la difficoltà di ottenere la sostanza perfettamente pura, e libera specialmente di acido benzoico.

Trattando la soluzione del sale sodico, resa acida per la presenza di un poco di acido libero, con la soluzione di solfato di rame precipita un sale di rame di color verde leggermente tendente all'azzurro, che seccato all'aria conserva apparenza cristallina, ma alla stufa a 100° diviene opaco e si agglomera in parte.

Il sale seccato a 100° ha dato: Cu $^0/_0$ 10,42, mentre per $(C_{15}H_{12}NO_3)^2Cu$ si richiedono Cu 11,03.

Questo sale è pochissimo solubile nell'acqua fredda, ma facilmente nella benzina anche fredda che colora intensamente in verde; per evaporazione della benzina resta sotto forma di una vernice splendente, di color verde azzurro, tenacemente aderente alle pareti del recipiente.

Sulla preparazione della fenilglicina. I diversi metodi di preparazione della fenilglicocolla, dagli acidi cloro o bromacetico e l'anilina, sono troppo brevemente descritti nelle memorie originali per poter essere di certa guida a chi debba occuparsene. Nulla vien detto sulla quantità di acqua che bisogna aggiungere alla mescolanza di una mol. di acido e 2 molecole di anilina e sul tempo pel quale la miscela deve bollire.

Volendo preparare della fenilglicina dall'acido monocloracetico col metodo di Schwebel (Ber. X, 2046) io ho saggiato diversi rapporti fra il peso della mescolanza, di acido e di anilina, e quello dell'acqua, ed ho osservato variare la quantiià del prodotto a secondo il grado di diluizione della mescolanza e la durata dell' ebollizione. Man mano che diminuisce la quantità di acqua impie-

gata, diminuisce ancora la fenilglicocolla ottenuta, e d'altra parte è utile non eccedere un certo limite nell' aggiunta dell' acqua, perchè altrimenti l'evaporazione della soluzione acquosa si prolunga troppo e si ha produzione di prodotti resinosi.

Io ho trovato convenienti le seguenti proporzioni: Acido monocloracetico gr. 25, anilina gr. 45; si scioglie in pochissimo etere e poi si fa bollire per mezz'ora con un litro e mezzo d'acqua distillata. Il liquido si concentra prima rapidamente a fuoco diretto e poi a b. m. sino a piccolo volume; abbandonandolo infine per molti giorni a cristallizzare.

In queste condizioni si riesce ad evitare quasi completamente la formazione di prodotti resinosi.

Allorquando s' impiega più mescolanza e meno acqua che nel rapporto sopra esposto, si ha sempre la produzione di una sostanza nera, resinosa, fusibile nell' acqua bollente, la quantità relativa della quale cresce col diminuire della quantità di acqua impiegata. Inoltre la trasformazione del monocloracetato d'anilina avviene molto più lentamente. Così ad esempio con gr. 76 di acido monocloracetico, gr. 184 di anilina e 2 litri di acqua si ottiene, dopo 4 ore di ebollizione e successiva evaporazione, una prima cristallizzazione contenente ancora del monocloroacetato di anilina, mentre un terzo quasi della mescolanza si è già trasformata nel prodotto vischioso.

Ho creduto interessante lo studio di quest'ultimo, benchè il suo aspetto a dir vero poco invitasse ad occuparsene. A freddo esso si presenta come una sostanza di color bruno-nero, fragile, insolubile nell'acqua e fusibile sotto 100°.

La produzione di questa sostanza divien quasi esclusiva quando si scaldano assieme a bagno d'acqua salata: 1 mol. di fenilglicocolla e 2 mol. di anilina, sino a che la massa fusasi dapprima si solidifichi, e poi per altre due o tre ore ancora. In queste condizioni la produzione uella fenilglicocolla divien quasi nulla e si ottengono cloridrato di anilina (le acque madri del cloridrato sono nere, sciroppose ed incristallizzabili, io non le ho esaminato) e la sostanza resinosa.

L'esame di quest'ultima fu praticato come segue:

Essa fu prima fatta digerire lungamente con acqua fredda onde eliminare il cloridrato di anilina ed ogni altra sostanza solubile, poi fu fusa a b. m. ed in questo stato messa a digerire con acqua fortemente acidulata con HCl. Gli estratti ottenuti vanno trattati a parte perchè contengono ancora dell'anilina. Il residuo della digestiono vien fatto bollire ripetute volte con acqua fortemente aci-

dulata con acido cloridrico, sino a che la soluzione ottenuta non dia più notevole precipitato con l'ammoniaca. Il deposito ottenuto pel raffreddamento degli estratti vien lavato con acqua fredda che scioglie una parte gialla e fioccosa lasciando una resina bruna. La soluzione dà con ammoniaca un precipitato che si purifica cristallizzandolo dalla benzina, ed offre allora il punto di fusione e gli altri caratteri della fenilglicocolanilide.

Il residuo dell'estrazione con acqua acidulata bollente e la parte bruna e catramosa lasciata indisciolta dall' acqua fredda, vengono sciolte in alcool quanto basta e la soluzione alcoolica, addizionata di acido cloridrico fumante e scaldata all' ebollizione per qualche tempo, vien poi precipitata con molta acqua. Si raccoglie su filtro il precipitato, mentre nel liquido filtrato è contenuto ancora un poco di fenilglicocolanilide.

Il precipitato si tratta con soluzione molto diluita di idrato potassico, dove si scioglie in gran parte; la soluzione filtrata viene acidulata con acido cloridrico, ed il precipitato ottenuto cristallizzato ripetute volte dall'alcool, in presenza di carbone animale, si ottiene infine sotto forma di leggere scagliette madreperlacee che si decompongono fra 190-195°. La nuova sostanza è un acido energico che decompone facilmente i carbonati. Poco o niente solubile nell'acqua, è facilmente solubile nall' alcool e nell' acqua-alcool. Ove non sia perfettamente puro, all'aria ingiallisce rapidamente. Anche dopo ripetute cristallizzazioni i cristalli presentano una sfumatura di grigio-gialliccio.

La sostanza seccata a 100° ha dato:

C	67,58	H	5,64
C	67,68	H	5,75
N	9,87		

mentre per $C_{16}H_{16}N_2O_3$ si richiede

C 67,60 H 5,63 N 9,85

Tenendo conto delle condizioni nelle quali si forma la sostanza non può essere quindi che l'acido

$$\begin{matrix} C_6H_5NH-CH_2CO \\ C_6H_5 \end{matrix} > N.CH_2COOH$$

ossia l'acido *fenilglicinfenilamidoacetico*.

La quantità del nuovo acido che trovasi nel prodotto grezzo è approssimativamente uguale a quella della fenilglicocolanilide.

Altre sostanze, malgrado un accurato esame che per brevità tralascio di descrivere, io non ho potuto trovare nel prodotto eccettuatane un poco di sostanza separata dal nuovo acido pel trattamento con idrato potassico e che ho sinora ottenuto in così piccola quantità da rendere impossibile una ricerca.

L'acido fenilglicinfenilamidoacetico per la sua costituzione può forse dar luogo a delle interessanti reazioni ed è perciò mia intenzione di continuarne lo studio.

Napoli. Istituto Chimico della R. Università. Luglio 1887.

Sul preteso trisolfuro d'allile;

nota di R. NASINI e A. SCALA.

Nell'anno 1860 i signori Löwig e Scholz (1) in una memoria intitolata: *Azione dell' amalgama di sodio sopra un miscuglio di ioduro d'etile e solfuro di carbonio*, descrissero un composto, da loro ottenuto, a cui assegnarono la formola

$$C_6H_{10}S_3$$

e che chiamarono trisolfuro d'allile. Essi fecero agire l'amalgama di sodio solida e polverizzata sopra un miscuglio di una parte di solfuro di carbonio e di due parti di ioduro d'etile. In questo modo, secondo gli autori, si produce nel liquido una colorazione gialla e si ha un forte riscaldamento, in maniera che bisogna raffreddare di tanto in tanto il recipiente nel quale si fa l'operazione. Quando tutta l'amalgama di sodio è scomposta, si fa scolare il mercurio e si agita la massa con etere. La soluzione eterea si distilla insieme con dell'acqua per scacciare, oltre che l'etere, il ioduro di etile e

(1) J. pr. Chemie LXXIX, 441. Estratti nel Chem. Centr. 1860, 761; Rép. chimie p. II, 321. Jahresbericht der Chemie. Anno 1860, p. 397.

il solfuro di carbonio rimasti inalterati. Il composto ottenuto passa insieme coll'acqua sotto forma di un olio giallastro, più pesante di essa e in essa insolubile. Sottomettendo il prodotto alla distillazione frazionata, gli autori dicono di avere ottenuto del mercaptano ed una sostanza la quale bolle a 188° decomponendosi parzialmente. Questa sostanza è un liquido di color giallo di zolfo, fluidissimo, molto rifrangente, di una densità di 1,012 a 15° e di odore sgradevolissimo che ricorda quello dell'assa fetida e dell'aglio. Il suo sapore è dolciastro ed è simile a quello dell'anice. È insolubile nell'acqua, ma si mescola in tutte le proporzioni coll'alcool, coll'etere e col solfuro di carbonio. È attaccata violentemente dall'acido nitrico concentrato e fumante e, con meno intensità, anche dall'acido stesso diluito; il cloro, il bromo ed il cloruro di calce vi agiscono pure energicamente. La soluzione alcoolica di questo liquido dà colla soluzione alcoolica di cloruro mercurico, un precipitato bianco che all'analisi dette dei numeri che conducono alla formola

$$C_6H_{10}S_3+6HgCl_2$$

Dietro l'analisi di questo composto, gli autori si credettero autorizzati ad ammettere che l'olio giallo da essi ottenuto ha la composizione:

$$C_6H_{10}S_3 \text{ ossia } (C_3H_5)_2S_3$$

e la sua formazione avverrebbe secondo l'equazione:

$$2C_2H_5I+2CS_2+4Na=C_6H_{10}S_3+2NaI+Na^2S$$

Al composto mercurico sopra ricordato gli autori attribuiscono poi la composizione:

$$2C_3H_5Cl_3+3HgS+3HgCl_2$$

Sebbene gli autori promettessero di ritornare sopra il loro composto, pure nessun lavoro è più comparso sull'argomento dal 1860 in poi, ed in tutti i trattati si trova descritto col nome di trisolfuro d'allile il composto ottenuto da Löwig e Scholz. Veramente però la maggior parte dei chimici hanno dubitato dell'esistenza del trisolfuro d'allile, o, per lo meno, hanno messo in dubbio che si trattasse di un vero composto dell'allile. Così nel trattato del Beil-

stein (1) la formula di questa sostanza porta accanto un punto interrogativo ; nel dizionario di Fehling (2) , invece della formola $(C_3H_5)_2S_3$ è proposta, come più probabile , l'altra $(CH_3.CH_2.CS)_2S$; si fa notare ad ogni modo che il radicale unito allo zolfo non merita qui il nome d'allile. E Kolbe nel suo trattato dice che con tutta probabilità questo composto non appartiene ai derivati allilici e non ha con essi niente di comune. Veramente la formazione di questo composto sembra assai strana, malgrado l'equazione proposta per renderne conto da Löwig e Scholz; sarebbe un fatto nuovo e molto interessante che in queste condizioni si potesse dalla serie dell'etile passare a quella dell'allile. Ed infatti a questo proposito Ugo Schiff dice che sarebbe importante « riconoscere se questo composto spetti veramente alla serie allilica, in quanto che per mezzo « di esso sarebbe raggiunto un passaggio diretto dalla serie etilica « all'allilica ». (3). Inoltre si deve osservare che gli autori non adducono nessun fatto che dimostri trattarsi realmente di una combinazione della serie allilica, e si fondano soltanto sopra la composizione centesimale.

Nell' occasione di un lavoro che stiamo compiendo su alcuni composti solforati a radicale organico , abbiamo cercato di preparare questo trisolfuro d'allile, allo scopo anche di farne uno studio accurato. Ci siamo posti nelle precise condizioni indicate da Löwig e Scholz, ma per quanto abbiamo insistito e cercato poi di variare le condizioni dell'esperienza, non siamo riusciti ad ottenere il loro composto. Ci siamo potuti convincere che quando il pallone, in cui si fa l'esperienza , e le sostanze che si mettono a reagire sono perfettamente asciutte, non si ha affatto reazione a freddo ed anche a caldo, salvo la piccola reazione dell'amalgama di sodio sull'ioduro di etile. Però ogni volta che l'esperienza non si faceva in recipiente e con sostanze perfettamente asciutte, abbiamo osservato la formazione di piccola quantità della sostanza ottenuta da Löwig e Scholz, che abbiamo riconosciuta al color giallo e al suo odore nauseante e caratteristico. Dopo molte esperienze, persuasi che l'acqua era necessaria alla reazione, noi abbiamo ripetuto aggiungendo appunto acqua. In tal modo si è avuto naturalmente forte sviluppo di calore ed abbondante produzione di una sostanza, che ha tutte

(1) Beilstein, *Handbuch der organischen Chemie*. I, p. 350 — Zweite Auflage.
(2) Fehling, *Handwörterbuch der Chemie*, I, p. 322.
(3) Selmi, *Enciclopedia chimica*. Vol. I, p. 645.

le proprietà di quella descritta da Löwig e Scholz, e che è identica a quella ottenuta da noi in piccola quantità quando dalla esperienza inavvertentemente non si escludeva tutta l'acqua. L'essere tale presenza necessaria alla reazione, ci fece sospettare seriamente che si potesse trattare del trisolfuro d'allile. Infatti è noto che per azione della soda (formatasi, nel caso nostro, per l'azione dell'amalgama di sodio sull'acqua) sopra il solfuro di carbonio si forma del solfocarbonato sodico, il quale, alla sua volta, reagendo sull'ioduro di etile, darebbe solfocarbonato di etile. Naturale quindi ci si affacciò il dubbio che il composto ottenuto da Löwig e Scholz non fosse altro che solfocarbonato di etile, tanto più che le proprietà di questo, descritte da Schweizer (1), Debus (2) e Husemann (3) non differiscono molto da quelle del così detto trisolfuro d'allile. Infatti l'etere bietilico dell'acido solfocarbonico viene descritto come un olio giallo, più denso dell'acqua, nella quale è insolubile, solubilissimo nell'alcool e nell'etere, di odore agliaceo e di un sapore dolce che ricorda quello dell'anice. Unica differenza vera sarebbe che il trisolfuro d'allile bollirebbe a 188° decomponendosi, mentre il solfocarbonato di etile bolle secondo le ricerche più esatte, circa a 240° decomponendosi pure in parte. Però Schweizer, che per il primo descrisse questo etere, dice che scaldato esso diventa bruno e comincia a passare a 160°. Noi, certi che il composto che si forma in presenza d'acqua è quello descritto da Löwig e Scholz, lo preparammo in quantità sufficiente e lo studiammo. Trovammo perfettamente confermata la nostra supposizione che non si trattasse altro che di solfocarbonato di etile.

Difatti le analisi del composto corrispondono perfettamente alla formola $C_5H_{10}S_3\left(CS<\begin{matrix}SC_2H_5\\SC_2H_5\end{matrix}\right)$, come si rileva dai seguenti numeri:

gr. 0,2662 di sostanza dettero gr. 0,3550 di CO_2, e gr. 0,1424 di H_2O.

gr. 0,0696 di sostanza dettero gr. 0,2940 di solfato di bario; quindi:

	trovato %	calcolato % per $C_5H_{10}S_3$
C	36,36	36,14
H	5,93	6,02
S	57,90	57,83

(1) J. pr. Chemie, XXXII, 254.
(2) Liebig's Annalen. LXXV, 147.
(3) Liebig's Annalen, CXXIII, 67.

Scaldando questo composto lentamente e a temperatura non tanto elevata, esso si decompone principalmente in solfuro di carbonio e solfuro d' etile; però se si scalda rapidamente si osserva che verso i 180° diventa bruno e comincia a distillare decomponendosi; la maggior parte però distilla alla temperatura di 240°, e ciò che passa non è altro che solfocarbonato di etile. Non vi è dubbio perciò che il composto descritto da Löwig e Scholz non è altro che solfocarbonato d'etile, e il trisolfuro d'allile va cancellato dalla lista dei composti organici.

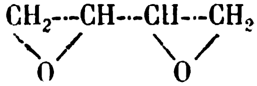
Noi crediamo che Löwig e Scholz siano stati indotti in errore, da un lato, dall'analisi del composto mercurico, il quale come noi stessi ci siamo assicurati, non ha composizione costante, dall'altro lato poi dall'odore dell'olio che ricorda quello dei composti allilici. E perchè evidentemente essi non poterono ottenere che quantità piccolissime di sostanza, giacchè questa non si formava che in ragione della piccola quantità d' acqua rimasta sia nei recipienti sia nelle sostanze poste a reagire, così non poterono analizzare e studiare il composto di per sè, la qual cosa senza dubbio li avrebbe condotti alle stesse nostre conclusioni.

Ricerche sul gruppo della canfora;

nota IV del Dr. L. BALBIANO.

In seguito alla nota di Wislicenus (Berl. Berich. XX, 401), dalla quale si apprende che la ftalide si combina colla fenilidrazina, senza eliminare acqua, cade naturalmente l' obbiezione che mi faceva nella nota precedentemente pubblicata, se cioè l' ossigeno ad ossido d' etilene possa essere sostituito dal residuo $= N_2 - H.C_6H_5$ della fenilidrazina. Il comportamento poi dell'epicloridrina, del tutto differente da quello delle canfore monosostituite che ho studiate, mi comprova che veramente l'ossigeno in questi ultimi composti non è sotto forma di ossido d'etilene. Di più posso aggiungere che l'ossido d'etilene non elimina acqua colla fenilidrazina, ma pare che invece dia un compo-

sto d'addizione $C_2H_4O—N_2H_3C_6H_5$, assai instabile, che potrebbe essere l'alcole fenilidrazinetilico, $CH_2—OH—CH_2—N_2H_2C_6H_5$, il quale riscaldato si decompone violentemente. Una determinazione di azoto nella quale la combustione avvenne precipitosa per rapida decomposizione, mi diede N % 17,5, mentre un tale composto d'addizione richiederebbe N % 18,36. Non ho potuto determinare il carbonio e l'idrogeno perchè mi avvenne sempre esplosione nel tubo a combustione. Mi propongo però di studiare in seguito i prodotti di decomposizione di tale sostanza e di precisare la reazione che avviene fra ossido d'etilene e fenilidrazina, e nel caso che non riuscissi con l'ossido d'etilene, tenterò la reazione coll'anidride della eritrite



preparata da S. Przybytek (Berl. Berich. t. XVII, 1091), la quale si combina integralmente con due molecole di anilina dando un composto cristallizzato.

Il fatto che la bromocanfora e la clorocanfora (Bul. Soc. chim. de Paris t. 39, 501) idrogenate coll'amalgama di sodio danno la canfora ordinaria, fa dubitare che nell'introduzione dell'elemento alogeno nella canfora, l'ossigeno non cambi di forma; tuttavia ho creduto dover ripetere l'idrogenazione della bromocanfora, e provare se la canfora rigenerata dà la corrispondente ossima coll'idrossilamina.

Perciò ho sciolto gr. 50 di bromocanfora nell'alcole, a freddo, e questa soluzione l'ho versata sopra dello zinco granulato, in peso tale da svolgere il doppio d'idrogeno richiesto per la riduzione, ed ho mantenuto il liquido sempre acido con acido acetico, fino a completa soluzione dello zinco, alla temperatura ordinaria. La canfora ottenuta pesava gr. 32, e fondeva a 175° e trattata in seguito con cloridrato d'idrossilamina nelle condizioni prescritte da Nägeli, mi diede la canforossima ben cristallizzata in begli aghi prismatici fusibili a 115°, che all'analisi diede il seguente risultato:

sostanza gr. 0,1501 ; azoto $V^{758\,mm.}_{20^\circ}$ cc. 10,6 , $V^{76mm.}_{0^\circ}$ 9,6

ossia in 100 parti:

	trovato	calcolato per $C_{10}H_{16}N.OH$
N	8,03	8,38

Ossidazione della bromo e clorocanfora

La trasformazione della canfora in derivati sostituiti della benzina, rende molto probabile l'idea che sei dei suoi dieci atomi di carbonio siano collegati fra di loro in modo da formare una catena chiusa, od almeno disposti in maniera da dare facilmente l'anello benzoico, e secondo l'opinione di Naquet e Lonquinine (Wurtz, Dict. de chimie p. 723) l'alogeno sarebbe attaccato ad uno di questi atomi, stante la resistenza che dimostra ad essere sostituito da altri radicali. In tal caso l'ossidazione delle canfore sostituite dovrebbe originare pure un composto clorurato o bromurato. Su questo punto le esperienze sono contradittorie, perchè mentre da una parte E. Armstrong (Berl. Bericht XII, 1358) e R. Schiff (Gazz. chim. IX, 324), ottennero acido canforico dall'ossidazione della bromocanfora con acido nitrico, dall'altra Cazeneuve (Bul. Soc. chim. de Paris **39**, 507), seguendo lo stesso metodo d' ossidazione sulla clorocanfora non potè ottenere acido canforico, e dice invece che nell'azione lenta e prolungata dell' acido nitrico si formano acidi resinosi cue contengono cloro.

Ho pensato per risolvere la questione di adoperare come ossidante il permanganato di potassio in soluzione alcalina, sperando di avere un'ossidazione netta senza formazione di prodotti secondari ed ho ottenuto dalla bromo e clorocanfora le quantità teoriche di acido canforico e ritengo che tanto per la semplicità della preparazione quanto per la rendita, questo sia il metodo più vantaggioso di preparare detto acido.

Gr. 10 di bromocanfora vengono addizionati di 40 cc. di una soluzione acquosa satura d'idrato potassico (50 $^0/_0$), e riscaldati a bagno maria fino a fusione della bromocanfora, indi si aggiungono poco alla volta, e man mano che la mescolanza si scolora, gr. 13,16 di permanganato potassico, sciolti in 500 cc. di acqua, e si continua a riscaldare la miscela fino a completo scolorimento del liquido. Si filtra del biossido di manganese, che si lava ripetutamente con acqua calda, e le acque di lavaggio ed il filtrato primitivo concentrati a piccolo volume si acidificano con acido solforico diluito. L' acido canforico che si precipita viene estratto con etere e pesa gr. 8, mentre la teoria da 10 gr. di bromocanfora richiede la formazione di gr. 8,6 di acido.

L'acido greggio si purifica completamente cristallizzandolo dal-

l' acqua bollente, e presenta il punto di fusione a 180°,5-181° (corretto).

All'analisi diede il seguente risultato:

gr. 0,392 di sostanza diedero gr. 0,8583 di CO_2 e gr. 0,2902. di H_2O; ossia in 100 parti:

	trovato	calcolato per $C_{10}H_{16}O_4$
C	59,71	60,00
H	8,21	8,00

Per controprova l'acido venne convertito in anidride per azione del calore, e questa fonde esattamente a 216°-216°,5 (corretto).

Gr. 10 di clorocanfora cristallizzata, fus. a 92°-92°,5, vengono addizionati di 40 cc. di liscivia satura d' idrato potassico, riscaldati a bagno maria fino a fusione, quindi aggiunto poco per volta una soluzione di gr. 16,9 di permanganato potassico in 500 cc. di acqua, e proseguito il riscaldamento fino a scoloramento del liquido, ed infine estratto l'acido canforico nel modo sopradescritto. Da 10 grammi di clorocanfora si ottennero gr. 10 di acido canforico; la teoria ne richiede gr. 10,6, e ricristallizzato dall'acqua fonde a 180°-181°, e la sua anidride a 216°-217°.

All'analisi diede il seguente risultato:

Gr. 0,278 di sostanza diedero gr. 0,6078 di CO_2 e gr. 0,2057 di H_2O, ossia in 100 parti:

	trovato	calcolato
C	59,62	60,00
H	8,20	8,00

Nello stesso modo da 10 gr. di clorocanfora fusibile a 100°, si ottengono gr. 10,5 di acido canforico p. f. a 180°-181°, e che all'analisi diedero il seguente risultato:

Gr. 0,1938 di sostanza diedero gr. 0,425 di CO_2 e gr. 0,1473 di H_2O, ossia in 100 parti:

	trovato	calcolato
C	59,80	60,00
H	8,41	8.00

L'anidride di quest'acido fonde anche a 216-217°.

Riepilogando ora i fatti esposti nelle diverse note già pubblicate

credo di poter rispondere alla questione che m'ero proposto (Gazz. ch. t. XV, p. 246), se la funzione chimica della [canfora, cioè, si conserva nei suoi prodotti di sostituzione.

Che la canfora contenga l' ossigeno sotto forma di carbonile, ce lo prova la formazione dell' ossima e della canfofenilidrazina; anzi ho dimostrato (R. Acc. Lincei, 7 febbraro 1886, p. 101), che quest'ultimo composto rigenera per azione dell'acido cloridrico acquoso, la canfora e la fenilidrazina, come la maggior parte dei derivati idrazinici delle aldeidi e dei chetoni.

Tanto la bromocanfora come le due clorocanfore fisicamente isomere danno colla fenilidrazina un derivato idrazinico (R. Acc. Lincei, vol. II, serie 4ª p. 632).

$$C_{10}H_{15}\begin{cases} N_2\text{-}C_6H_5.H \\ N_2H.C_6H_5.H. \end{cases}$$

che potrebbe paragonarsi agli osazoni di E. Fischer, e come i derivati degli α-dichetoni ha colore giallo-rosso, eppercіò i due atomi di carbonio ai quali sono attaccati i due residui fenilidrazinici, è supponibile che siano uniti fra di loro in posizione α, cioè vicini, secondo il seguente schema:

$$C_8H_{15}\begin{cases} C = N_2H.C_6H_5 \\ C - N_2H.C_6H_5.H \end{cases}$$

Il residuo bivalente della fenilidrazina in questo osazono idrogenato, è poi legato allo stesso atomo di carbonio della canfofenilidrazina, perchè l'acido cloridrico scinde tutti e due i composti in nitriti.

$$C_8H_{15}\begin{cases} C = N_2C_6H_5.H \\ \vdots \\ CH \end{cases} \qquad C_8H_{14}\begin{cases} C \equiv N \\ CH. \end{cases}$$

Canfofenilidrazina — Nitrile canfolenico

$$C_8H_{1\cdot}\begin{cases} C = N_2\text{-}C_6H_5.H \\ \vdots \\ C - N_2HC_6H_5.H. \end{cases} \qquad C_8H_{14}\begin{cases} C \equiv N \\ C \equiv N_2H.C_6H_5.H. \end{cases}$$

Canfildifenildiidrazina o canfilidrosazono — Nitrile fenilidrazincanfolenico

del quale ho analizzato il cloridrato della base che si ottiene per

riduzione (R. Acc. Lincei, Vol. III, 140), perciò posso risalire dall'osazono alla bromocanfora:

$C_8H_{15}\left\langle\begin{array}{l}C = O\\ C - Br\end{array}\right.$, ed alla clorocanfora $C_8H_{15}\left\langle\begin{array}{l}C = O\\ \;\vdots\\ C - Cl.\end{array}\right.$

Questa formola spiega l'indifferenza dell'alogeno alla sostituzione, perchè si trova unito ad un atomo di carbonio terziario, ma non nel nucleo chiuso che con molta probabilità è contenuto nella canfora, invece è legato all'atomo di carbonio che si trasforma in carbossile nel passare ad acido canforico.

$$C_8H_{15}\left\langle\begin{array}{l}C = O\\ C\text{-}Br \text{ o } Cl.\end{array}\right. \qquad C_8H_{14}\left\langle\begin{array}{l}COOH\\ COOH\end{array}\right..$$

Ac. canforico

Non è da opporsi alla presenza del carbonio nei derivati della canfora, il fatto che non reagiscono colla idrossilammina, per due ragioni: 1° perchè noi dobbiamo sempre fare reagire l'idrossilammina in presenza di sciolgienti, ed in questo caso anche la fenilidrazina non reagisce; 2° alcuni composti contenenti due carbonili non reagiscono più quando vengono parzialmente sostituiti da residui isonitrosi.

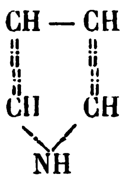
Esempio: il benzoilacetone dà solo un mononitrosoderivato (Berl. Berich. XVII, 812); l'antrachinone anche, ed il fenantrenchinone difficilmente il biderivato, isonitroso (Berl. Berich. XVI, 2176).

Queste ricerche verranno continuate su altri derivati sostituiti della canfora.

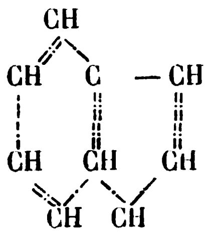
Sulla trasformazione degli omologhi dell'indolo in derivati della chinolina;

nota di G. MAGNANINI

L'analogia che l'indolo ha col pirrolo se non è stata, si può dire, fin qui dimostrata sperimentalmente, è però da molto tempo ammessa, e non è sfuggito ai chimici (1) come alcune proprietà che l'indolo ed il pirrolo hanno in comune, stiano in armonia colla analogia di struttura che presentano questi due corpi così interessanti:



Pirrolo



Indolo

Fra le proprietà più caratteristiche del pirrolo, sta la tendenza che esso mostra di addizionare un nuovo atomo di carbonio per trasformarsi in derivati della piridina. Questo fatto scoperto da G. Ciamician ed M. Dennstedt (2) alcuni anni fa nell'azione del cloroformio sul pirrolo, si verifica anche per corpi analoghi al cloroformio, e conduce a derivati di sostituzione della piridina nella posizione β (3).

Il nucleo pirrolico conserva nell'indolo le sue proprietà; il metilchetolo e lo scatolo reagiscono violentemente in presenza di alcoolato sodico col cloroformio e col bromoformio, e si ottengono così delle nuove sostanze le quali sono con grande probabilità derivati della chinolina.

(1) G. Ciamician, *Sul comportamento del metilchetolo.* Rendiconti della R. Accademia dei Lincei, seduta del 5 dicembre, 1886.

(2) R. Accademia dei Lincei. Memorie, vol IX.

(3) Ciamician e Silber. Rendiconti 1887.

Io non ho potuto invero dalle sostanze ottenute ricavare nessun derivato della chinolina noto, ciò che mi riserbo di fare in seguito; tuttavia se si tiene conto della analogia della reazione, la natura chinolica delle nuove basi acquista un alto grado di probabilità. Ammesso questo ed ammesso inoltre che il metilchetolo e lo scatolo, corpi eminentemente affini, si comportino egualmente in una medesima reazione, se ne deduce poi che, l'atomo di carbonio che entra nella molecola dell'indolo per trasformarne il nucleo pirrolico in nucleo piridico, va ad occupare appunto la posizione β nel derivato chinolinico che si forma. L'identità della reazione corrisponde dunque perfettamente alla identità di struttura molecolare, e questa relazione è tanto più notevole, in quanto che i fatti che condussero alle formole dell'indolo e del pirrolo sono tra loro rispettivamente indipendenti.

La trasformazione dei derivati dell' indolo in derivati della chinolina, a quanto sembra, effettuata ultimamente per un' altra via da E. Fischer ed A. Steche (1), pare del resto un fatto abbastanza comune il quale possa aver luogo in diverse circostanze. La trasformazione inversa è stata compiuta qualche anno fa da L. Hoffmann e W. Königs (2), i quali hanno ottenuto quantità considerevoli di indolo, facendo passare i vapori della tetraidrochinolina attraverso tubi roventi.

Invitato dal chiarissimo sig. dott. Ciamician ad istituire ricerche in questo senso, pubblico brevemente i risultati più importanti che ho ottenuto.

AZIONE DELL'ACIDO CLORIDRICO SUL METILCHETOLO.

L'acido cloridrico il quale resinifica leggermente il metilchetolo a temperatura ordinaria, agisce più intensamente a temperatura elevata, e dal prodotto della reazione si può isolare una sostanza basica, la quale ha la composizione di una metilchinolina.

Il metilchetolo venne rinchiuso a 4 gr. per volta con 20-25 c.c. di acido cloridrico concentrato in tubi di vetro i quali furono riscaldati a 220-230° per 6-7 ore. All' apertura dei tubi si nota una leggerissima diminuzione di pressione; si riuniscono i prodotti delle diverse reazioni, si scaccia la maggior parte dell'acido cloridrico a bagno maria, e si distilla in una corrente di vapore una

(1) *Methylirung der Indole*, Berl. Berichte XX, 818.
(2) Ibid. XVI, 739.

piccola quantità di metilchelolo inalterato e di un prodotto il quale odora di difenile. Alcalinizzando con potassa la soluzione acida distilla un prodotto basico che si purifica facendone il cloridrato, il quale, portato a forte concentrazione, si ridistilla poi di nuovo con potassa. Si ottiene così, in ragione del 15 % circa del metilchetolo impiegato, una mescolanza contenente una forte quantità di anilina. Sono riuscito a separare completamente quest' ultima, facendo bollire il prodotto greggio con 4 volte il suo peso di acido acetico glaciale in un apparecchio a ricadere per circa 3 giorni. Distillato l' eccesso di acido acetico nel vuoto, si aggiunge acido solforico diluito e si estrae con etere l'acetanilide che si è formata. Rimane sciolta allo stato di solfato una nuova sostanza la quale bolle intorno a 250° ed ha un forte odore di chinolina; è una base terziaria giacchè con nitrito potassico ed acido solforico non dà un nitroso-derivato, e la sua soluzione cloridrica precipita con cloruro di platino e con cloruro di oro due bellissimi sali i quali, cristallizzati dall'acido cloridrico diluitissimo, vennero sottoposti all'analisi.

Pel cloroplatinato:

I. gr. 0,2208 di sostanza dettero gr. 0,2810 di CO_2 e gr. 0,0648 di H_2O.

II. gr. 0,1799 di sostanza calcinati dettero gr. 0,0503 di Pt.

III. gr. 0,1201 di sostanza calcinati dettero gr. 0,0337 di Pt.

IV gr. 0,1416 di sostanza calcinati dettero gr. 0,0396 di Pt.

In 100 parti:

	trovato				calcolato per $(C_{10}H_9NHCl)_2PtCl_4$
	I	II	III	IV	
C	34,71	—	—	—	34,51
H	3,26	—	—	—	2.88
Pt	—	27,95	28,05	27,96	27,96

Pel cloroaurato:

I. gr. 0,3399 di sostanza dettero gr. 0,3100 di CO_2 e gr. 0,0783 di H_2O.

II. gr. 0,1633 » calcinati dettero gr. 0,0663 di Au.

In 100 parti:

	trovato		calcolato per $C_{10}H_9NHCl.AuCl_3$
	I	II	
C	24,86	--	24,87
H	2,55	—	2,08
Au	—	40,60	40,68

AZIONE DEL CLOROFORMIO SUL METILCHETOLO.
IN PRESENZA DI ALCOOLATO SODICO.

Clorochinaldina.

Le quantità ponderali delle sostanze che si adoperano in questa reazione, sono espresse dai pesi molecolari dei corpi reagenti secondo l'eguaglianza:

$$C_9H_9N + 2NaOH + CHCl_3 = C_{10}H_8ClN + 2NaCl + 2H_2O.$$

Io ho sempre operato con 15 gr. di metilchetolo per volta, sciogliendo un leggiero eccesso della quantità corrispondente di sodio metallico in 165-175 c. c. di alcool assoluto ed in un palloncino munito di un apparecchio a ricadere. Quando tutto il sodio è disciolto ed il liquido si è raffreddato, si aggiunge il metilchetolo e si lascia cadere, per mezzo di un imbuto a rubinetto, il cloroformio a poco a poco. La reazione è violentissima ed ha luogo con una parziale resinificazione del prodotto, mentre si precipita il cloruro di sodio mano mano che va formandosi. Si termina la reazione bollendo per 15 minuti a bagno maria, si acidifica con acido solforico e si scaccia l'alcool con vapore acqueo. Si esaurisce poi la resina con acqua acidulata bollente ed il filtrato si agita ripetutamente con etere, per estrarre l' eccesso di metilchetolo rimasto inalterato; si aggiunge potassa, si estrae la base con etere e si distilla il prodotto in una corrente di vapore acqueo. La clorochinaldina, la quale si solidifica subito nel tubo del refrigerante, si purifica poi trasformandola nel picrato e decomponendo quest'ultimo con potassa. La sostanza che si ottiene così, leggermente colorata in roseo, si cristallizza dall'alcool diluito bollente. È una base molto debole, la quale si scioglie negli acidi e dà un cloroplatinato che cristallizza in aghetti giallo-aranciati. E quasi insolubile nell'acqua, solubilissima nell'alcool concentrato, nell'etere, e cristallizza dall'alcool diluito bollente in aghi bianchi, sottilissimi ed allungati i quali fondono a 71-72° e posseggono un marcatissimo odore chinolinico. Il picrato precipita in aghetti di un bel colore giallo, quando si aggiunge una soluzione alcoolica di acido picrico ad una soluzione alcoolica di clorochinaldina. È un sale pochissimo solubile a freddo e poco anche a caldo, riscaldato fonde intorno a 223° decomponendosi.

L'analisi della clorochinaldina ha dato i seguenti risultati:

I gr. 0,2153 di sostanza dettero gr. 0,5310 di CO_2 e gr. 0,0881 di H_2O.

II. gr. 0,2059 di sostanza dettero gr. 0,1660 di AgCl.

In 100 parti:

	trovato I	trovato II	calcolato per $C_{10}H_8NCl$
C	67,26	—	67,60
H	4,54	—	4,51
Cl	—	19,94	20,00

Bromochinaldina.

Il bromoformio agisce sul metilchetolo nello stesso modo come il cloroformio, ed il processo secondo il quale si ottiene così una bromochinaldina è esattamente lo stesso del precedente: dirò anzi che il medesimo metodo serve anche se si adopera lo scatolo in luogo del metilchetolo, e siccome tutti i picrati delle sostanze alogenate, che si ottengono così, sono poco solubili, l' uso di questi sali dell'acido picrico costituisce un metodo prezioso per purificare tali prodotti.

Le proprietà della bromochinaldina sono molto simili a quelle della clorochinaldina; solubile negli stessi solventi, cristallizza dall'alcool diluito bollente in aghi filiformi, bianchissimi, i quali fondono a 78° ed hanno dato all'analisi i seguenti risultati:

I. gr. 0,2877 di sostanza dettero gr. 0,5733 di CO_2 e gr. 0,1024 di H_2O.

II. gr. 0,2105 di sostanza dettero gr. 0,1796 di AgBr.

In 100 parti:

	trovato I	trovato II	calcolato per $C_{10}H_8NBr$
C	54,31	--	54,05
H	3,95	—	3,60
Br	—	36,30	36,04

Il picrato di bromochinaldina precipitato dalla soluzione alcoolica della base e ben lavato con alcool, fonde in un liquido nero a 224-225°. Abbandonando sull'acido solforico delle soluzioni alcooliche sature a freddo della base, per qualche tempo, se ne ottengono dei cristalli bene sviluppati; questi vennero esaminati dal

Dott. L. Bucca il quale ha avuto la compiacenza di comunicarmi quanto segue:

Cristalli aciculari, costituiti quasi sempre esclusivamente dalle faccie del prisma (110) e dalla base, la quale è d'ordinario faccia di sfaldatura.

Sistema monoclino. Costanti:

$$a:b:c = 0,90992:1:0,62391$$

$$\beta = 64^\circ.\ 31'.\ 33''.$$

Forme osservate: (110), (001), ($\bar{1}11$)

Angoli	Misurati	Calcolati
001. 110	70°. 35′	70°. 34′. 11″
110. 1$\bar{1}$0	78. 46	78. 41 2
001. $\bar{1}$10	50. 1	49. 56. 57.
$\bar{1}$11. $\bar{1}$10	59. 24	59. 28. 51.

Questi cristalli hanno una sfaldatura perfetta secondo la base. Sono incolori, a doppia refrazione a due assi: la bisettrice acuta cade quasi perpendicolarmente al piano di base, e il piano degli assi è normale a quello di simmetria.

A differenza della clorochinaldina, la quale cede il cloro con grande difficoltà, la bromochinaldina perde il bromo facilmente se viene riscaldata per 5-6 ore a 180°, in tubi chiusi, con 7-8 volte il proprio peso di acido jodidrico concentrato ed alquanto fosforo amorfo. Io ho ottenuto così una base priva di bromo, di forte odore di chinaldina ed il cui picrato fondeva a 191°; di questa sostanza venne preparato un jodometilalo fusibile a 195°, il quale dà origine a contatto di una soluzione concentrata di potassa, a 100°, ad una colorazione rosso-carmina solubile nell'alcool, esattamente come Doebner e Miller (1) descrivono per il jodometilato di chinaldina. Io non dubito punto che la base ridotta sia chinaldina, sebbene la mancanza di materiale mi abbia impedito di poterne fare una analisi.

(1) Berichte der deutschen chem. Gesellschaft XVI, 2469.

AZIONE DEL CLOROFORMIO SULLO SCATOLO IN PRESENZA DI ALCOOLATO SODICO.

Clorolepidina.

L'azione del cloroformio e del bromoformio sullo scatolo, che è isomero col metilchetolo, dà origine a due nuove basi alogenate rispettivamente isomere colle precedenti ed a quelle molto affini nelle loro proprietà. La clorolepidina cristallizza in aghi filiformi setacei dall'alcool diluito bollente, fonde a 54-55°.2 e dà un picrato giallo pochissimo solubile, fusibile a 208-208°.5. Si scioglie nell'acido cloridrico e dalla soluzione il cloruro di oro precipita un cloroaurato pochissimo solubile a freddo, il quale può cristallizzare dalla soluzione cloridrica bollente e fonde a 163°.5-164°.5. È isomera colla clorolepidina ottenuta da Knorr (2) per mezzo dell'etere acetacetico, la quale fonde a 59° ed è essenzialmente diversa. Io ho preparato al clorolepidina di Knorr e ne ho confrontato i derivati coi corrispondenti della clorolepidina ottenuta da me; la diversità delle due serie, e specialmente il punto di fusione molto più elevato (di circa 74°) del picrato della mia base, dimostrano abbastanza l'isomeria delle due sostanze.

Una determinazione di cloro ha dato:

Gr. 0,2045 di sostanza dettero gr. 0,1626 di AgCl.

	trovato	calcolato per $C_{10}H_8NCl$
Cl %	19,67	20,00

Bromolepidina.

Si ottiene col bromoformio e col metodo consueto nella quantità di circa il 10 % dello scatolo impiegato. Le sue proprietà sono analoghe a quelle delle altre basi descritte, ha un odore nettamente chinolinico, si scioglie negli acidi, fonde a 58°.5-59°.5 ed il suo picrato fonde a 214-215° decomponendosi.

Sottoposta all'analisi ha dato i seguenti risultati:

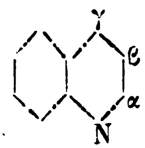
I. gr. 0,4229 di sostanza dettero gr. 0,8421 di CO_2 e gr. 0,1505 di H_2O.

(2) Knorr, *Synthetische Versuche mit dem Acetessigester.* Liebig' Annalen **236**, 97.

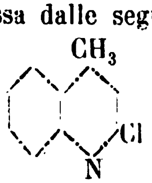
II. gr. 0,2284 di sostanza dettero gr. 0,1955 di AgBr.
In 100 parti:

	trovato		calcolato per $C_{10}H_8NBr$
	I	II	
C	54,30	—	54,05
H	3,95	—	3,60
Br	—	36,03	36,04

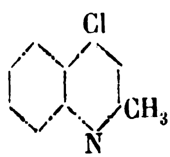
I fatti esposti dimostrano dunque che tanto l' α-metilindolo come il β-metilindolo si trasformano per azione del cloroformio e del bromoformio in basi alogenate, rispettivamente isomere tra di loro, le quali debbono considerarsi come derivati della chinolina. Rimane ora a decidere dove va l'atomo di carbonio che entra nella molecola dell'indolo. Ora, se non si vuole prendere in considerazione l'anello aromatico, il quale evidentemente non giuoca in queste reazioni, rimangono sostituibili nella chinolina tre posizioni differenti, la α, la β e la γ:



D'altra parte noi conosciamo adesso quattro clorometilchinoline diverse: due sono quelle descritte da me e che si ottengono dai due α- e β- metilindoli, una terza è quella di Knorr, e finalmente una quarta è quella che ultimamente M. Conrad ed L. Limpach (1) hanno ottenute dalla γ-ossichinaldina; essa è notevolmente diversa dalle prime tre, sia pel punto di fusione della base libera come anche per quello del corrispondente picrato. Di queste due ultime clorometilchinoline la costituzione è nota; essa risulta dal modo col quale si ottengono le corrispondenti ossimetilchinoline, ed è espressa dalle seguenti formole:



Clorolepidina di Knorr



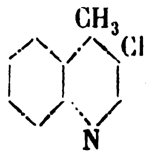
Clorochinaldina di Conrad e Limpach

(1) Berl. Berichte XX, 953.

Ammesso che la reazione per la quale il metilchetolo e lo scatolo si trasformano in clorometilchinoline sia sostanzialmente la stessa, si vede subito che l'atomo di carbonio che entra col cloro non può andare nella posizione α, giacchè allora dovrebbero esistere tre α- clorometilchinoline, le mie due, cioè, e quella di Knorr, ciò che è impossibile; ma il cloro non può occupare, nelle due cloro-basi che ho descritto nemmeno, e per la medesima ragione, la posizione γ, giacchè una delle mie due clorometilchinoline almeno dovrebbe coincidere con quella di Conrad e Limpach, ciò che non è. Ne deriva che l'atomo di carbonio che porta l'alogeno deve entrare nella molecola dell'indolo al posto del doppio legame, per dare origine così ad un derivato β della chinolina. Alle nuove sostanze spetta pertanto la costituzione seguente:



Clorochinaldina dal metilchetolo



Clorolepidina dallo scatolo

Azione ossidante dell'allossane sopra alcune sostanze organiche;

di GUIDO PELLIZZARI.

L'allossane col suo gruppo acetonico faceva prevedere che colla fenilidrazina avrebbe agito nel modo normale delle aldeidi e degli acetoni, dando il derivato corrispondente. Invece la reazione si compie in un modo del tutto differente. In questa nota mi occupo appunto di questa e di reazioni consimili con altre sostanze.

ALLOSSANE E FENILIDRAZINA.

Ad una soluzione acquosa e concentrata d'allossane viene aggiunto il reattivo di Fischer (1 p. cloridrato di fenilidrazina, 1 p. acetato sodico, 10 p. acqua). Si manifesta subito una energica

reazione; il liquido si riscalda leggermente, mentre si sviluppa una gran quantità di gas insieme a vapore di benzina. Nel tempo stesso si depone una sostanza cristallina, che riempie tutto il liquido. Evidentemente non era questa la reazione, che normalmente spiega la fenilidrazina colle aldeidi e cogli acetoni. La soluzione idro-alcoolica di allossane dà luogo esattamente allo stesso fenomeno colla fenilidrazina libera. Raccolto il gas fu riconosciuto per azoto e la benzina si potè avere in quantità sufficiente per caratterizzarla, distillando a bagno maria il prodotto della reazione.

La sostanza solida fu lavata con acqua e quindi purificata cristallizzandola dall'acqua bollente, che la depone in piccoli prismi duri, incolori, trasparenti. Questi cristalli mostrano tutte le proprietà caratteristiche dell' allossantina; alla quale corrispondono anche all'analisi.

Gr. 0,2950 di sostanza disseccata all'aria dettero gr. 0,3208 di CO_2 e gr. 0,0846 di H_2O, e sopra 100 parti:

	trovato	calcolato per $C_8H_4N_4O_7,3H_2O$
C	= 29,65	29,81
H	= 3,18	3,10

La trasformazione dell'allossane in allossantina mediante la fenilidrazina si può esprimere colla seguente equazione:

$$2C_4H_2N_2O_4 + C_6H_5NH.NH_2 = C_8H_4N_4O_7 + C_6H_6 + N_2 + H_2O$$

Non è improbabile che in una prima fase si eliminino dalla fenilidrazina due atomi d'idrogeno, legati ognuno ad uno degli atomi d' azoto, in modo da potersi formare la diazobenzina ipotetica $C_6H_5N.NH$; la quale subito si scinde in benzina ed azoto.

Per avvalorare con qualche probabilità l' interpetrazione data alla reazione precedente fu fatto agire l'allossane sopra due isomeriche fenilidrazine sostituite, l'idrazobenzina e la difenilidrazina.

ALLOSSANE E IDRAZOBENZINA.

Se la reazione avviene come è stato indicato allora coll'idrazobenzina si dovrà arrivare alla azobenzina:

$C_6H_5NH.NH_2$	$C_6H_5NH.NHC_6H_5$
Fenilidrazina	Idrazobenzina
$C_6H_5N = NH$	$C_6H_5N = NC_6H_5$
Diazobenzina (?)	Azobenzina

Infatti mescolando a freddo le soluzioni idro-alcooliche di allossane e idrazobenzina si nota subito una colorazione rossa e dopo un poco si separa una materia bianca cristallina, la quale fu raccolta sopra un filtro e lavata con alcool. Cristallizzata dall'acqua si depone in bei cristalli bianchi, che furono riconosciuti per allossantina. Il liquido rosso, dal quale fu separata l'allossantina, dette per evaporazione delle magnifiche squamette di colore arancione, pochissimo solubili nell' acqua, ma assai solubili in etere ed in alcool. Fonde a 67° e distilla senza decomporsi. Questo corpo non è dunque altro che azobenzina formata a seconda della equazione:

$$2C_4H_2N_2O_4 + C_6H_5NH.NHC_6H_5 = C_8H_4N_4O_7 + C_6H_5N.NC_6H_5 + H_2O$$

ALLOSSANA E DIFENILIDRAZINA.

La difenilidrazina fu preparata secondo la indicazione di Fischer (1) riducendo la nitroso-difenilamina. La sua costituzione assimetrica.

$$\begin{matrix} C_6H_5 \\ C_6H_5 \end{matrix}\!\!>N.NH_2$$

a seconda di quanto è stato detto, faceva prevedere che su di essa l' allossane avrebbe agito in altro modo. Infatti aggiungendo ad una soluzione idroalcoolica di allossane la difenilidrazina non si nota nessuna reazione visibile. Se la soluzione è alquanto concentrata si depongono delle piccole masse sferiche formate da una sostanza che consiste di allossane e della base. Essa è un sale, ed infatti colla potassa o colla barite si separa subito la difenilidrazina e si forma allossanato potassico o baritico. Coll'acqua, specialmente a caldo, si dissocia facilmente. Allo stato secco si conserva; ma quando è umida si altera prontamente e si colora in arancio. Scaldata si decompone mandando dei fumi di difenilidrazina.

La reazione fu eseguita in condizioni differenti di temperatura ed anche col cloridrato della base: ma non si ebbe mai nè formazione di allossantina nè ossidazione della base.

(1) Berichte, 1883, p. 1133.

ALLOSSANE E INDACO BIANCO.

Un comportamente simile a quello della fenilidrazina e dell'idrazobenzina ha l'indaco bianco sull'allossane.

Ad una soluzione alcoolica di indaco bianco ottenuto colla potassa e col solfato ferroso , posta in un matraccio riempito di acido carbonico e munito di un imbuto che pescava nel liquido, fu aggiunta una soluzione idro-alcoolica di allossane. Immediatamente il liquido divenne azzurro e dopo poco si separarono dei fiocchi, che poi furono riconosciuti per indaco. Aggiungendo al liquido dell'acqua bollente e filtrando si ebbero per raffreddamento del liquido dei cristallini di allossantina. La reazione avvenuta è espressa dalla seguente equazione:

$$2C_4H_2N_2O_4 + C_{16}H_{12}N_2O_2 = C_8H_4N_4O_7 + C_{16}H_{10}N_2O_2 + H_2O$$

Fu provata anche la reazione dell'allossane sull' idrochinone, supponendo che si potesse avere il chinone o il chinidrone, ma il resultato fu negativo. Reazioni che si possono confrontare a quelle descritte furono osservate da Strecker (1) coll' allossane e alcuni acidi amidati della serie grassa come la glicocolla, l' alanina e la leucina.

L'acido amidato si ossida sviluppando ammoniaca , anidride carbonica e l'aldeide relativa a seconda della seguente equazione:

$$C_nH_{2n}\left\langle\begin{matrix}NH_2\\CO_2H\end{matrix}\right. + O = C_nH_{2n}O + CO_2 + NH_3$$

mentre l' allossane si trasforma in allossantina; la quale in presenza di ammoniaca da murexide.

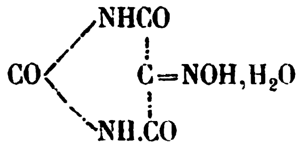
Assai più complessa sembra essere la reazione coll'acido aspartico. Le ricerche finora eseguite non mi permettono di stabilire con precisione l' andamento della reazione e mi riserbo di ritornare sull'argomento.

L'idrossilamina agisce sull'allossane nel modo ordinario come sulle aldeidi e sugli acetoni, dando l'allossanossimo (2) che fu dimostrato identico all' acido violurico di Bayer. A me però interessa di ripetere l'operazione per vedere se inoltre si potesse ot-

(1) Bull. 1863, p. 155.
(2) Ceresole, *Ber*, 1883, pag. 1133.

tenere come reazione secondaria anche dell'allossantina. Fatta la prova in diverse condizioni di temperatura non si potè constatare che la formazione dell'allossanossimo. In seguito però dovei convincermi che anche dato il caso che l'allossantina si fosse formata, non avrei avuto modo di verificarlo, perchè essa nelle stesse condizioni può dare allossanossimo.

Infatti sciogliendo a caldo nell'acqua l'allossantina e quindi il cloridrato d'idrossilamina e facendo bollire la soluzione per pochi momenti si ha, per raffreddamento, dei cristalli bianchi o appena giallicci di forma ottaedrica, che furono raccolti e nuovamente cristallizzati dall'acqua. Essi mostrarono tutte le proprietà dell'acido violurico

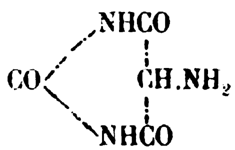


I. gr. 1,3406 seccati all'aria persero a 100° gr. 0,1404 H_2O.
II. gr. 0,2072 seccati a 100° dettero cc. 46,2 d'azoto a 10°,5 e 750 mm. corrispondenti a cc. 43,9 a 0° e 760 mm.= gr. 0,05514 N

	trovato %	calcolato
I.	H_2O = 10,47	10,40
II.	N = 26,61	26,40

Probabilmente l'allossantina in presenza del cloridrato d'idrossilamina si scinde dando allossane, che poi forma l'acido violurico.

Per meglio identificare il mio prodotto, lo ridusi coll'idrogeno solforato o col cloruro stannoso e ottenni l'uramile



come già aveva osservato Bayer (1).

(1) *Bull.* 1, pag. 49.

Questa riduzione dell'allossanossimo in composto amidato rientra in quella serie di riduzioni compiute recentemente da Goldsmith.

Il chiar. dott. G. B. Negri che esaminò alcuni cristalli d'allossanossimo mi comunicava gentilmente i seguenti resultati messi a confronto colle determinazioni fatte da Rammelsberg coll' acido violurico.

Sistema cristallino: trimetrico.

Costanti cristallografiche

Rammelsberg a : b : c = 0,8258 : 1 : 1,949
Negri a : b : c = 0,83526 : 1 : 1,89886

		Angoli misurati		Angoli calcolati	
Rammelsberg	Negri	Ramm.	Negri	Ramm.	Negri
2 A	= 111 : $1\bar{1}1$ =	74°,30′	74°,48′	*	*
2 B	= 111 : $\bar{1}11$ =	94,15	93,18	*	*
2 C	= 111 : $11\bar{1}$ =	—	37,16	36°,12′′	37°,19′′
q : q	= 011 : $0\bar{1}1$ =	—	—	125,40	—
q : o	= 011 : 111 =	—	—	47,08	—

Piano degli assi ottici: 010 Bissetrice acuta : a

$2H^a = 78°,20'$ (24 letture) per la luce media.

Rammelsberg ha osservata la forma (011) (q) che Negri non ha trovato.

Firenze, Istituto di Studî Superiori, Luglio, 1887.

AVVISO DI CONCORSO

L'Accademia delle Scienze Fisiche e Matematiche di Napoli conferirà un premio di lire cinquecento all' Autore Italiano della migliore memoria di Chimica.

CONDIZIONI

1.ª Le memorie dovranno essere presentate al Segretario dell'Accademia non più tardi del mese di Marzo 1888 corredate con i saggi delle sostanze descritte.

2.ª Esse non debbono portare il nome dell'Autore, e debbono essere distinte con un motto il quale dovrà trovarsi ripetuto sopra una scheda suggellata che conterrà il nome dell'Autore.

3.ª La memoria premiata sarà pubblicata negli Atti per intero o per sunto, e l'autore ne avrà cento copie.

4.ª Tutte le memorie inviate pel concorso si conserveranno nell'Archivio dell'Accademia, e soltanto si permetterà di estrarne copia a coloro che le hanno presentate.

Napoli. gennaro 1887.

Anno XVII, 1887. **Fascicolo V.**

GAZZETTA CHIMICA

ITALIANA

INDICE

PALERMO
UFF. TIPOGRAFICO DI MICHELE AMENTA
Via V. Emm. Palazzo Colonna, N. 431
1887

Pubblicato il 18 settembre 1887

Studi sulla costituzione di alcuni derivati del pirrolo;

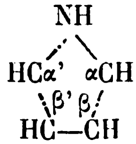
I. nota di G. CIAMICIAN e P. SILBER.

La costituzione di quei composti che sono stati ottenuti dal pirrolo per sostituzione e quella delle sostanze che da questi derivano, non era, per quanto riguarda la posizione dei radicali relativamente all' atomo di azoto, determinata con certezza, che in quei casi in cui avviene la sostituzione dell' idrogeno iminico, e noi abbiamo ultimamente, in una Nota preliminare (1), indicata una via che in alcuni casi serve a raggiungere lo scopo. Nella presente Nota diamo la descrizione dettagliata delle nostre esperienze.

L'anno scorso (2) abbiamo dimostrato che l'acido C-acetilcarbopirrolico $\left[C_4H_2NH<\begin{smallmatrix}COCH_3\\COOH\end{smallmatrix}\right]$, per la sua sintesi e per il suo modo di scomposizione contiene i due radicali, acetilico e carbossilico, disposti simmetricamente in rispetto all' azoto; ciò posto anche il C-diacetilpirrolo $\left[C_4H_2NH<\begin{smallmatrix}COCH_3\\COCH_3\end{smallmatrix}\right]$ deve avere una costituzione simmetrica, perchè tutte e due queste sostanze danno per ossidazione lo stesso acido pirrolchetondicarbonico $\left[C_4H_2NH<\begin{smallmatrix}CO.COOH\\COOH\end{smallmatrix}\right]$ e lo stesso acido pirroldicarbonico $\left[C_4H_2NH<\begin{smallmatrix}COOH\\COOH\end{smallmatrix}\right]$, i quali sono perciò anche essi composti simmetrici. Restava ancora a stabilire

(1) Rendiconti [4] III, 218 (1887) e Gazz. chim. ital. XVII, 87.
(2) Rendiconti 1886, *Sopra alcuni derivati bisostituiti del pirrolo* e Gazz. chim. ital. XVI, 373.

se tutte queste sostanze appartenessero alla serie dei derivati αα o a quella dei derivati ββ.



Noi abbiamo risoluta sperimentalmente la questione per il C-diacetilpirrolo, e per l'acido pirroldicarbonico, i quali, come risulta da quanto esporremo, hanno la costituzione αα, e con ciò crediamo di avere stabilito la costituzione di tutti questi quattro composti.

I. Determinazione della costituzione del C-diacetilpirrolo.

Il bibromo diacetilpirrolo $\left[C_4Br_2NH<\begin{matrix}COCH_3\\COCH_3\end{matrix}\right]$ si trasforma per ossidazione con acido nitrico in bibromomaleinimide, e siccome questa metamorfosi si effettua molto facilmente, completamente ed a bassa temperatura, ne segue che i due atomi di bromo devono avere le posizioni ββ, e perciò gli acetili le posizioni αα.

Bibromodiacetilpirrolo $C_4\overset{\beta}{B}r_2(\overset{\alpha}{C}OCH_3)_2NH$

Per ottenere questo composto si fanno arrivare dei vapori di bromo in una soluzione acquosa, fatta a caldo, di 2 gr. di pirrilendimetildichetone in circa 700 c.c. d' acqua, agitando continuamente il liquido, per rendere più agevole l'assorbimento. Si forma subito un precipitato di aghetti bianchi, e quando il bromo non viene più ulteriormente assorbito, il precipitato è aumentato in modo che la soluzione si è trasformata in una massa semisolida. Si filtra, si lava con acqua e si fa cristallizzare il composto ottenuto dall'alcool bollente. Si separano per raffreddamento degli aghi bianchi che fondono a 171-172° e che se ottenuti dal diacetilpirrolo puro, sono di già purissimi. Il rendimento è teoretico.

L'analisi diede numeri corrispondenti alla formola sopraindicata: 0,3430 gr. di sostanza dettero gr. 0,4168 di AgBr.

In 100 parti:

	trovato	calcolato per $C_4Br_2(COCH_3)_2NH$
Br	51,71	51,78

Il bibromodiacetilpirrolo è insolubile nell'acqua, poco solubile

nell'alcool freddo, più solubile in quello bollente da cui si separa quasi completamente col raffreddamento della soluzione; è solubile nell'etere, si scioglie inoltre anche nei carbonati alcalini.

Mononitrobibromoacetilpirrolo $C_4\overset{\beta}{Br_2}(\overset{\alpha}{NO_2})(\overset{\alpha}{COCH_3})NH$

Sciogliendo il bibromodiacetilpirrolo nell'acido nitrico fumante, a temperatura ordinaria, uno degli acetili viene sostituito dal residuo dell' acido nitrico. 8 gr. di bibromodiacetilpirrolo vennero introdotti a poco a poco in 80 gr. di acido nitrico fumante della densità 1,50, che trovavasi in un recipiente raffreddato esternamente con acqua. La materia solida si scioglie facilmente senza colorare l'acido nitrico, e la soluzione nitrica viene in fine versata in circa un litro d' acqua fredda. Si produce subito un abbondante precipitato bianco, che si filtra e si lava con poca acqua. Per purificare il nuovo composto lo si fa cristallizzare alcune volte dall'alcool bollente. Esso forma degli aghi bianchi, lunghi, che fondono a 206°. Da 8 gr. di bibromodiacetilpirrolo se ne ottennero 7 di prodotto greggio.

L' analisi dette numeri corrispondenti alla formola soprascritta.

I. gr. 0,1498 di materia dettero 10,9 c.c. d' azoto misurato a 11° e 757 mm.

II. gr. 0,3140 di sostanza diedero gr. 0,3786 di AgBr.

In 100 parti:

	trovato I	trovato II	calcolato per $C_4Br_2(NO_2)(COCH_3)NH$
N	8,72	—	8,97
Br	—	51,31	51,28

L'α nitro-α-acetil-β-bibromopirrolo è solubile nell'alcool, nell'etere acetico e nell'acido acetico e benzolo bollenti ; è insolubile nell'etere petrolico e nel solfuro di carbonio. Nell'acqua bollente è molto difficilmente solubile e dà una soluzione colorata in giallo, da cui si separa in aghetti per raffreddamento. Esso si scioglie facilmente negli idrati e carbonati alcalini con colorazione gialla intensa. La sua formazione dal bibromodiacetilpirrolo può venire rappresentata dalla equazione seguente:

$$C_4\overset{\beta}{Br_2}(\overset{\alpha}{COCH_3})_2NH + HNO_3 = C_4\overset{\beta}{Br_2}(\overset{\alpha}{COCH_3})(\overset{\alpha}{NO_2})NH + C_2H_4O_2.$$

Sciogliendo il bibrromodiacetilpirrolo nell'acido nitico fumante e riscaldando la soluzione anche soltanto per poco tempo a b. m., la reazione avviene in modo diverso da quello qui accennato, perchè versando la soluzione nitrica nell'acqua, si ottengono in luogo degli aghi fusibili a 206°, dei cristallini che fondono a 227° e che non sono altro che l'*imide bibromomaleica*.

Dinitrobibromopirrolo $C_4\overset{\beta}{Br_2}(\overset{\alpha}{NO_2})_2NH$.

Trattando a freddo il bibromonitroacetilpirrolo con un miscuglio d'acido solforico e nitrico a bassa temperatura si riesce ad eliminare ancora una volta l' acetile e si ottiene il dinitrodibromopirrolo.

Per preparare questo composto noi abbiamo creduto conveniente di non adoperare più di un grammo di sostanza per volta, ed abbiamo introdotta questa quantità di bibromonitroacetilpirrolo in 20 gr. di acido nitrico fumante ($d = 1,50$), raffreddato a — 18° con un miscuglio di neve e sale. Alla soluzione nitrica venne poi aggiunto a poco a poco circa il doppio volume di acido solforico concentrato ed anch'esso raffreddato a — 18°. La soluzione nitrica, che si scolora notevolmente, viene in fine versata in circa 200-300 c.c. di acqua raffreddata a 0°.

Il liquido acido che in principio è giallo e limpido , depone dopo qualche tempo un precipitato di pagliette di splendore serico, mentre la soluzione va man mano scolorandosi. Dopo qualche ora si filtra, si lava con poca acqua e si fa cristallizzare il nuovo composto dall'acqua bollente. Il filtrato contiene l'istessa materia che si può estrarre con etere. Dopo alcune cristallizzazioni dall'acqua bollente , si ottiene il dinitrodibromopirrolo puro , che fonde decomponendosi con forte sviluppo di gaz, intorno a 169°. Esso forma grandi lamine gialle, contenenti una molecola d' acqua di cristallizzazione, che non perdono nel vuoto sull'acido solforico. A 100° il composto si deacquifica, ma la perdita di peso non corrisponde alla perdita di acqua , perchè la sostanza è un po' volatile e sublima lentamente a questa temperatura.

Le analisi dettero i seguenti risultati:

Gr. 0,3220 di sostanza, seccata sul cloruro di calcio fino a peso costante, dettero gr. 0,1704 di CO_2 e gr. 0,0366 di H_2O.

In 100 parti:

	trovato	calcolato per $C_4Br_2(NO_2)_2NH+1H_2O$
C	14,43	14.41
H	1,27	0,91

Gr. 0,1720 di sostanza seccata a 100° dettero 18,75 c.c. d'azoto misurato a 7° e 769 mm.

In 100 parti:

	trovato	calcolato per $C_4Br_2(NO_2)_2NH$
N	13,38	13,33

L'αα-dinitro-ββ-bibromopirrolo è facilmente solubile nell'acqua bollente, nell' etere, nell' alcool, nell' etere acetico e nel benzolo caldo.

Si scioglie nei carbonati alcalini con sviluppo di anidride carbonica, formando delle soluzioni intensamente colorate in giallo. Dalle soluzioni sodiche un po' concentrate si separano gli aghi lunghi e gialli del composto sodico. Il composto potassico è assai poco solubile anche nell'acqua bollente.

La formazione del dinitrodibromopirrolo dal nitrobibromoacetilpirrolo, avviene molto probabilmente secondo l'equazione:

$$C_4\overset{\beta}{B}r_2(\overset{\alpha}{N}O_2)(\overset{\alpha}{CO}CH_3)NH + HNO_3 = C_4\overset{\beta}{B}r_2(\overset{\alpha}{N}O_2)_2NH + C_2H_4O_2,$$

ma questa reazione non ha luogo che a temperature molto basse; se si tratta una soluzione di nitrobibromoacetilpirrolo nell' acido nitrico fumante, in cui si scioglie senza alterarsi, a temperatura ordinaria con acido solforico concentrato; non si ottiene il dinitrodibromopirrolo ora descritto, ma bensì l'*imide bibromomaleica.*

La facilità con cui avviene questa trasformazione fece nascere in noi il desiderio di vedere se il dinitrobibromopirrolo potesse dare l'imide bibromomaleica senza l'azione d'un ossidante, per una semplice trasposizione degli atomi d'ossigeno, con sviluppo di biossido d'azoto, secondo l'equazione:

$$C_4\overset{\beta}{B}r_2(\overset{\alpha}{N}O_2)_2NH = C_4\overset{\beta}{B}r_2\overset{\alpha}{O}_2NH + 2NO,$$

ed abbiamo trovato che realmente si può ottenere l'imide o l'acido bibromomaleico, riscaldando il bibromobinitropirrolo direttamente o riscaldando la sua soluzione nell'acido solforico concentrato.

Scaldando il bibromobinitropirrolo (0,5 gr.) in un tubetto, in un bagno di acido solforico, si osserva intorno ai 165° una decomposizione abbastanza viva; il tubo si riempie di vapori nitrosi, mentre le sue pareti si ricoprono d'una materia solida e cristallina. Per purificare quest'ultima si scioglie il contenuto del tubicino in acqua bollente, in cui la sostanza così ottenuta è poco so-

lubile. Per raffreddamento si separano dei cristalli che fondono a 227° e che hanno tutte le proprietà dell'*imide bibromomaleica.*

Gr. 0,3026 gr. di sostanza dettero gr. 0,4440 di AgBr.

In 100 parti:

	trovato	calcolato per $C_4Br_2O_2NH$
Br	62,43	62,74

Per stabilire con sicurezza la natura dei prodotti gassosi, che si svolgono nella decomposizione or descritta, abbiamo ripetuto l'esperienza nel vuoto, servendoci d' una pompa a mercurio ed abbiamo ottenuto un gaz senza colore che venne quasi completamente assorbito da una soluzione di solfato ferroso. Con ciò è dimostrato che il *bibromobinitropirrolo* si scinde col riscaldamento in *bibromomaleinimide* ed in *biossido di azoto* (NO), nel senso dell' equazione sopra indicata. La quantità dei prodotti di scomposizione non corrisponde esattamente a quella richiesta dalla teoria, perchè una parte della sostanza primitiva, si volatilizza prima di decomporsi, e sublimando sulle pareti fredde del vaso, si sottrae ad un ulteriore azione del calore; ed inoltre perchè assieme all' imide bibromomaleica si forma una piccola quantità di materia resinosa.

Il bibromobinitropirrolo non si scioglie nell'acido solforico concentrato a temperatura ordinaria, si scioglie invece riscaldando a b. m. e la soluzione contiene la sostanza inalterata. A temperatura più elevata avviene una decomposizione per cui si forma quantitativamente l'*acido bibromomaleico*, probabilmente secondo l' equazione:

$$C_4Br_2(NO_2)_2NH + 2OH_2 = C_4Br_2H_2O_4 + NH_3 + 2NO,$$

Riscaldando il bibromobinitropirrolo (1 gr.) con acido solforico concentrato (20 c.c.) in un pallone, direttamente sulla lampada, avviene improvvisamente una viva reazione. Il pallone si riempie di vapori rossi e sulle sue pareti si deposita un sublimato cristallino, che si scioglie lentamente nell'acqua. Estraendo con etere il contenuto del pallone, convenientemente diluito con acqua, si ottiene per svaporamento del solvente un olio, che si solidifica dopo qualche tempo, formando una massa bianca e cristallina, che fonde a 123-125°. Questa sostanza ha tutte le proprietà dell'*acido bibromomaleico*; distillata in una corrente di anidride carbonica secca, si converte nell'anidride fusibile a 114-115°.

Il bibromoacetilpirrolo si trasforma in seguito alle reazioni or descritte, facilmente in imide o in acido bibromomaleico, ed a seconda il modo con cui si fa agire l'acido nitrico fumante, si può

ottenere immediatamente l'imide bibromomaleica, operando a 100°, oppure una serie di prodotti di successiva trasformazione, se le reazioni avvengono a basse temperature. Ora qualunque sia la costituzione dell'acido maleico è certo, che nell'imide bibromomaleica i due atomi di bromo stanno in rispetto all'azoto in quella posizione, che in questa Nota si è chiamata posizione β, e se nelle reazioni ora descritte, che avvengono tanto facilmente ed a bassa temperatura, non si vogliono ammettere delle trasposizioni intramolecolari, si deve ammettere che in tutti i composti di cui abbiamo trattato, il bromo occupi del pari le posizioni ββ e che per conseguenza il diacetilpirrolo contenga gli acetili nelle posizioni αα.

Inoltre noi crediamo, che data la costituzione del pirrolo, ora generalmente accettata, risulti dalle reazioni or descritte come assai più probabile che l'imide e l'acido bibromomaleico, e perciò anche l'acido maleico, abbiano formole simmetriche, piuttosto che asimmetriche:



ciò che sta anche in buona armonia con gli interessanti risultati delle recenti ricerche di R. Anschütz (1).

II. DETERMINAZIONE DELLA COSTITUZIONE DELL'ACIDO PIRROLDICARBONICO.

Il comportamento dell'acido bibromopirroldicarbonico con l'acido nitrico, corrisponde perfettamente a quello del bibromodiacetilpirrolo.

L'acido bibromopirroldicarbonico si ottiene facilmente dal suo etere dimetilico fusibile a 222°, che descriveremo in una prossima Nota, bollendolo per qualche tempo con una soluzione diluita di potassa. Acidificando la soluzione con acido solforico diluito si ottiene un precipitato, formato da aghetti bianchi, quasi insolubili nell'acqua, che fondono con decomposizione a temperatura assai elevata.

L'acido bibromopirroldicarbonico si scioglie a temperatura ordinaria nell'acido nitrico fumante con sviluppo di anidride carbonica. Versando la soluzione nitrica, colorata in giallo, nell'acqua

(1) Vedi Liebig's, Annalen der Chemie **239**, 161.

raffreddata a 0°, si forma quasi immediatamente un precipitato di piccole pagliette cristalline di splendore serico, che vennero filtrate e fatte cristallizzare dall'acqua bollente. Per raffreddamento si ottengono delle grandi lamine colorate in giallo, che fondono con scomposizione intorno a 169° e che hanno la composizione e tutte le proprietà dell'*αα-binitro-ββ-bibromopirrolo* ($\overset{\beta}{C_4Br_2}\overset{\alpha}{(NO_2)_2}NH$) già descritto, proveniente dal bibromodiacetilpirrolo.

Gr. 0,2812 di sostanza seccata sul cloruro di calcio, dettero gr. 0,1494 di CO_2 e gr. 0,0373 di H_2O.

In 100 parti:

	trovato	calcolato per $C_4Br_2(NO_2)_2NH+H_2O$
C	14,49	14,41
H	1,37	0,91

Il bibromobinitropirrolo così ottenuto si scompone col riscaldamento in biossido d'azoto e imide bibromomaleica e dà riscaldato con acido solforico l'acido bibromomaleico.

Il liquido da cui si è separato il bibromobinitropirrolo, contiene disciolte piccole quantità di imide bibromomaleica che si possono estrarre con etere.

Se si bolle la soluzione dell'acido bibromopirroldicarbonico nell'acido nitrico fino che cessa lo sviluppo di vapori rossi, e si versa la soluzione raffreddata nell'acqua, non si ottiene più il bibromobinitropirrolo, ma bensì l'imide dell'acido bibromomaleico, fusibile a 227°.

L'azione dell'acido nitrico sull'acido bibromopirroldicarbonico a temperatura ordinaria, avviene senza dubbio secondo l'equazione seguente:

$$\overset{\beta}{C_4Br_2}\overset{\beta}{(COOH)_2}NH + 2HNO_3 = \overset{\beta}{C_4Br_2}\overset{\alpha}{(NO_2)_2}NH + 2CO_2 + 2OH_2,$$

e questa reazione dimostra che anche senza tener conto delle relazioni esistenti fra l'α-diacetilpirrolo e l'acido pirroldicarbonico, quest'ultima sostanza deve essere anch'essa un derivato del pirrolo appartenente alla serie αα.

Studii sulla costituzione di alcuni derivati del pirrolo; nota II di G. CIAMICIAN e P. SILBER.

Nella presente nota, che è il seguito di quella pubblicata precedentemente con il medesimo titolo, pubblichiamo la descrizione di una serie di esperienze fatte allo scopo di determinare la posizione dei radicali che sostituiscono l'idrogeno del pirrolo in alcuni derivati di questa sostanza. Il concetto a cui sono informate l' esperienze descritte in questa nota è ancora quello di studiare il comportamento dei composti completamente bromurati, con l'acido nitrico.

I. AZIONE DELL'ACIDO NITRICO SULL'ETERE DIMETILICO DELL'ACIDO α-PIRROLDICARBONICO

Il comportamento dell'acido bibromopirroldicarbonico con l'acido nitrico faceva supporre che anche il suo etere metilico avesse facilmente a trasformarsi in bibromomaleinimide, come p. es. fa l'etere metilico dell'acido bibromo α-carbopirrolico, di cui si parlerà più sotto. L'esperienza invece in questo caso, ci ha dato un risultato inaspettato, che per ora, in seguito a difetto di materia, non siamo in grado di spiegare completamente.

L' etere metilico dell' acido bibromopirroldicarbonico $C_4Br_2NH(COOCH_3)_2$, si ottiene trattando la soluzione acquosa dell'etere pirroldicarbonico (1) con vapori di bromo. 3 gr. di sostanza vennero disciolti a caldo in circa un litro d'acqua ed alla soluzione raffreddata moderatamente, in modo che non si separi la materia disciolta, si fecero arrivare, agitando continuamente il liquido, dei vapori di bromo fino a saturazione. Si forma un precipitato bianco che si filtra, si lava e si fa cristallizzare alcune volte dall'alcool bollente. Si ottengono così aghi lunghi, bianchi che fondono a 222°. Da 3

(1) Nell'eterificazione dell'acido pirroldicarbonico mediante il sale argentico e joduro di metile si forma alle volte oltre all' etere dimetilico, anche l'etere acido monometilico $\left(C_4H_2NH<^{COOH}_{COOCH_3}\right)$ che fonde a 243° e che si separa dal primo trattando il prodotto greggio della reazione con carbonato sodico.

grammi di etere pirroldicarbonico si ottengono 4,5 gr. del composto bromurato puro.

L'analisi dette i numeri seguenti:

Gr. 0,3092 di sostanza dettero gr. 0,3400 di AgBr.

In 100 parti:

	trovato	calcolato per $C_4Br_2(COOCH_3)_2NH$
Br	46,79	46,92

L'etere metilico dell'acido bibromopirroldicarbonico è facilmente solubile nell' etere e nell' alcool bollente e quasi insolubile nell'acqua.

Due grammi di questa sostanza ridotta in fina polvere, vennero introdotti in 40 gr. di acido nitrico fumante (d=1,50) raffreddato con un miscuglio di neve e sale. L'etere prende in contatto con l'acido nitrico una colorazione rossa, che scompare quando la materia si scioglie nell'acido. Questo in fine dell' operazione è quasi senza colore e viene versato in 400 cc. d' acqua raffreddata a 0°. Si tratta il liquido acquoso quasi del tutto incoloro, con circa 30 gr. di potassa, per togliervi l'eccesso di acidità e si agita con etere. L' estratto etereo lascia indietro per lento svaporamento a b. m. prima e poi, per evitare una parziale decomposizione, per spontanea volatilizzazione, un residuo di piccoli cristalli bianchi, che vengono lavati con acqua fredda, seccati coll'acido solforico ed indi sciolti nel benzolo bollente. Questa soluzione viene precipitata con etere petrolico. Ripetendo per due volte l'operazione si ottiene una materia bianca e cristallina che fonde a 168-171° con decomposizione.

Le analisi condussero alla formola:

$$C_4H_4BrNO_4$$

che non può essere considerata che come l' espressione più semplice della composizione di questa sostanza, di cui non conosciamo ancora la costituzione chimica.

I. Gr. 0,3262 di sostanza dettero gr. 0,2758 di CO_2 e gr. 0,0714 di H_2O.

II. gr. 0,4052 di sostanza dettero gr. 0,3408 di CO_2 e gr. 0,0852 di H_2O.

III. gr. 0,3580 di sostanza dettero gr. 0,3008 di CO_2 e gr. 0,0730 di H_2O.

IV. gr. 0,2626 di sostanza dettero gr. 0,2326 di AgBr.

V. gr. 0,2060 di sostanza dettero gr. 0,1822 di AgBr.

VI. gr. 0,2014 di sostanza svolsero 12 cc. d'azoto misurato a 11°,5 e 760 mm.

VII. gr. 0,2690 di sostanza svolsero 16 cc. d'azoto misurato a 17° e 747 mm.

Le analisi (1) e (6); (2), (4) e (7) e (3) e (5) sono state fatte con materie provenienti da tre differenti preparazioni.

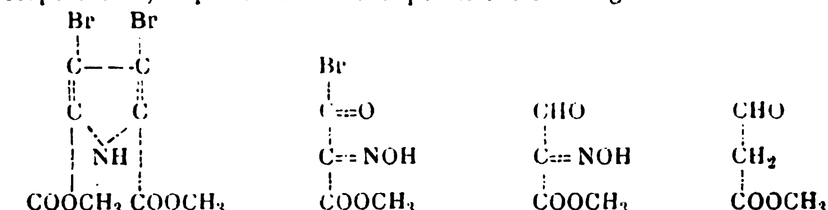
In 100 parti:

		trovato						calcolato
	I	II	III	IV	V	VI	VII	per $C_4H_4BrNO_4$
C	23,06	22,94	22,91	—	—	—	—	22,86
H	2,46	2,33	2,27	—	—	—	—	1,90
N	—	—	—	—	—	7,07	6,78	6,67
Br	—	—	—	37,69	37,63	—	—	38,09

La materia così ottenuta è solubile nell'etere, nell'alcool e nel benzolo bollente, è assai poco solubile nell'acqua ed insolubile nell'etere petrolico. Essa ha reazione acida alle carte, si scioglie negli idrati e nei carbonati alcalini ed in questi ultimi con sviluppo di anidride carbonica. Dalle soluzioni alcaline precipita inalterata per l'aggiunta di un acido. La sua soluzione ammoniacale dà con nitrato d'argento un precipitato quasi bianco.

Il nuovo corpo subisce pronta decomposizione per ebollizione con acqua o con alcali ed i prodotti, che così si ottengono serviranno certo a delucidare la costituzione di questa singolare sostanza (1).

(1) Ammettendo come certa la formola più semplice $C_4H_4BrNO_4$ e tenendo conto della costituzione dell'etere pirroldicarbonico da cui questo corpo deriva, si potrebbe in via d'ipotesi darle la seguente struttura:



etere metilico dell'acido α pirroldicarbonico — nuovo corpo — etere metilico dell'acido isonitroso-formilacetico — etere metilico dell'acido formilacetico

Esso sarebbe l'etere metilico dell'acido bromo-isonitrosoformilacetico, e questa decomposizione dell'etere bibromopirroldicarbonico, sarebbe in certo modo analoga alle sintesi dell'etere dimetilpirroldicarbonico asimmetrico, dall'etere isonitroso-acetoacetico, effettuate recentemente da L. Knorr (Berl. Ber. XVII, 1635, XVIII, 1560; Liebig's, Annalen der Chemie, **236**, 317.

Il diverso comportamento dell'acido β β-bibromo-αα-pirroldicarbonico e del suo etere metilico con l'acido nitrico è dovuto senza dubbio alla maggiore resistenza che i due carbossimetili oppongono all'azione di quest' acido in confronto a quella dei due carbossili, che vengono facilmente sostituiti dal residuo nitrico.

II. Azione dell' acido nitrico sull' etere metilico dell'acido ββ-bibromo-α-acetil-α-carbopirrolico

L'etere metilico dell'acido bibromoacetilcarbopirrolico

$$\left[C_4Br_2NH<\begin{matrix}COCH_3\\COOCH_3\end{matrix}\right]$$

si ottiene in modo del tutto analogo a quello con cui si prepara il composto bromurato dell'etere pirroldicarbonico, facendo cioè arrivare dei vapori di bromo nella soluzione acquosa dell'etere.

L'analisi dette i seguenti numeri:

gr. 0,2086 di materia dettero gr. 0,2404 di AgBr.

In 100 parti:

	trovato	calcolato per $C_8H_7NO_3Br_2$
Br	49,03	49,23

Anche questa sostanza ha un comportamento con l' acido nitrico analogo a quello dell'etere bibromopirroldicarbonico, e non dà come quest'ultimo nè imide bibromomaleica, nè nitrocomposti analoghi a quelli ottenuti dai derivati bromurati dell' α α-diacetilpirrolo e dell'acido αα-pirroldicarbonico. Per trattamento con acido nitrico fumante a 18° si ottiene una sostanza od un miscuglio di due sostanze cristalline, che probabilmente avranno qualche relazione con quella ottenuta dall'etere bibromopirroldicarbonico.

III. Determinazione della costituzione del C-acetil-C-metilpirrolo fusibile a 85-86° $\left[C_4H_2NH<\begin{matrix}CH_3\\CO.CH_3\end{matrix}\right]$

Questa sostanza fu ottenuta da noi l'anno scorso, trattando il miscuglio degli omopirroli dell'olio animale con anidride acetica ed

acetato sodico (1). Sulla posizione dei due radicali non era possibile naturalmente fare a priori nessuna supposizione e noi siamo ben lieti d'aver potuto determinare la costituzione di questa sostanza e riconoscere essere essa

$$\textit{l'α-acetil-α-metilpirrolo}\ [C_4\overset{\beta}{H_2}(\overset{\alpha}{C}OCH_3)(\overset{\alpha}{C}H_3)NH]$$

trattando con acido nitrico fumante il suo bibromoderivato.

Il bibromo-α-acetil-α-metilpirrolo $[C_4\overset{\beta}{Br_2}(\overset{\alpha}{C}OCH_3)(\overset{\alpha}{C}H_3)NH]$ non dà coll'acido nitrico dei nitrocomposti ben definiti come l'αα-diacetilpirrolo bibromurato, ma si può facilmente trasformarlo in bibromomaleinimide. Questa reazione anche se più brusca di quella del diacetilpirrolo, rende egualmente assai probabile la costituzione sopraindicata dell'adetilomopirrolo, che fonde a 85-86°.

Per preparare il bibromoacetilmetilpirrolo si tratta una soluzione di acetilomopirrolo (2 gr.) nel solfuro di carbonio, con un eccesso di bromo. Si forma subito sulle pareti del vaso una lieve cristallizzazione rossastra del nuovo composto. Per ottenerlo si svapora il solfuro di carbonio a b. m, si lava il residuo colorato in rosso mattone con acqua per eliminare l'acido bromidrico, e lo si fa cristallizzare parecchie volte dall'alcool diluito, aggiungendo nero animale. Si ottengono degli aghi lunghi, bianchi, di splendore serico, che fondono a 161-162°.

L'analisi dette il seguente risultato:

gr. 0,2382 di materia diedero 0,3176 di AgBr.

In 100 parti:

	trovato	calcolato per $C_7H_7Br_2NO$
Br	56,74	56,94

Il bibromoacetilomopirrolo, così ottenuto, è facilmente solubile nell'etere, nel solfuro di carbonio, nel cloroformio, nell'alcool, è poco solubile nell'acqua bollente e quasi insolubile in quella fredda. si scioglie a caldo nella potassa e si separa inalterato dalla soluzione alcalina per aggiunta di un acido.

Per trasformarlo in *bibromomaleinimide* lo si scioglie nell'acido nitrico fumante (d=1,50), introducendo la sostanza polverizzata a poco a poco nell'acido, raffreddato con un miscuglio di neve

(1) Rendiconti 1886 p. 333 e Gazz. chim. ital. XVI, 552.

e sale; avviene una reazione piuttosto viva ed il liquido si colora per qualche istante in bruno, ma la colorazione sparisce agitando il liquido. Versando la soluzione nitrica nell'acqua ed agitando con etere si ottiene un residuo oleoso, solubile nell'acqua, che con un alcali si colora intensamente in giallo. Per ottenere l'imide bibromomaleica è necessario riscaldare la soluzione nitrica per qualche tempo a b. m.; agitando ora con etere si estrae in luogo della materia oleosa, che è certamente un nitrocomposto, l' imide dell'acido bibromomaleico fus. a 227°.

IV. Costituzione del pirrilmetilchetone e dell' acido carbopirrolico di Schwanert.

Per confermare la costituzione di queste due sostanze, determinata già dalle loro relazioni col diacetilpirrolo e con l'acido acetilcarbopirrolico, abbiamo tentato la trasformazione del *tribromo-C-acetilpirrolo* (1) e dell'*etere metilico dell' acido tribromocarbopirrolico* (2), da noi già descritti qualche tempo fa, in *bibromomaleinimide* per mezzo dell'acido nitrico.

Queste trasformazioni avvengono di fatti, con eguale facilità, sciogliendo nell'acido nitrico fumante, raffreddato con un miscuglio di neve e sale, tanto l'uno che l'altro dei due composti bromurati e versando nell'acqua le soluzioni nitriche. L'imide bibromomaleica cristallizza alle volte direttamente dal liquido acido, o la si estrae con etere.

V. Costituzione del nitropirrilmetilchetone fus. a 197°.

Il pirrilmetilchetone dà per trattamento con acido nitrico fumante un miscuglio di nitrocomposti (3), fra cui oltre ad un dinitropirrolo e ad un dinitropirrilmetilchetone (4), si trovano due mononitroacetilpirroli isomeri. Ora ad uno di questi e precisamente

(1) Rendiconti 1885 p. 681.

(2) Memoria XVIII, 1881. *I derivati dell'acido carbopirrolico.*

(3) Memoria [4] I, 1885. *Sull'azione dell'acido nitrico sul pirrilmetilchetone.*

(4) Con un acido nitrico di minor concetrazione si forma alle volte di preferenza il dinitropirrilmetilchetone fus. a 106-107° e deacquificato a 114°, invece del mononitropirrilmetilchetone.

a quello fusibile a 197°, venne, da uno di noi, attribuita la costituzione

$$C_4H_2\overset{\beta}{N}O_2\overset{\alpha}{C}OCH_3NH,$$

perchè è quello fra i due composti che non ha proprietà acide, ammettendo che l'acidità dell'altro sia proveniente dalla vicinanza (posiz. α) del residuo nitrico a quello iminico.

Per provare l'esattezza di questa supposizione abbiamo preparato il composto bibromurato del nitropirrilmetilchetone fus. a 197° (che è quello che si può avere più facilmente in quantità un poco rilevanti), lo abbiamo comparato al composto proveniente dal bibromo diacetilpirrolo, descritto nella nota precedente, ed abbiamo trovato, che come richiedeva la nostra previsione, i due composti non sono identici.

Ora il bibromonitroacetilpirrolo già menzionato ha la costituzione:

$$C_4\overset{\beta\beta}{Br_2}\overset{\alpha}{N}O_2\overset{\alpha}{C}OCH_3NH,$$

e siccome nel nitroacetilpirrolo fusibile a 197°, l'acetile ha di certo la posizione α, ne viene di conseguenza, che l'unico motivo per cui i due nitrobibromoacetilpirroli sono diversi, risiede nella posizione del residuo nitrico, che essendo nell'uno « α » deve essere necessariamente « β » nell'altro (1).

Il *β-nitro-α-acetilpirrolo* non può avere dunque che una delle due seguenti formole:

$$C_4H_2\overset{\beta}{N}O_2(\overset{\alpha}{C}OCH_3)NH \text{ o } C_4H_2\overset{\beta'}{N}O_2(\overset{\alpha}{C}OCH_3)NH.$$

Il bibromo β-nitro-α-acetilpirrolo $[C_4\overset{\alpha\beta}{Br_2}\overset{\beta}{N}O_2(\overset{\alpha}{C}OCH_3)NH]$ si prepara trattando una soluzione del β-nitro-α-acetilpirrolo (gr. 17) nell'acido acetico glaciale (150 cc.) caldo, con la quantità richiesta di bromo (35 gr) e scaldando il miscuglio a b. m. La soluzione si scolora ed emette vapori di acido bromidrico. Versando nell'acqua (circa un litro) si forma un intorbidamento lattiginoso, che dopo poco tempo si rapprende in un precipitato cristallino. Si filtra, si

(1) Che in questo composto il bromo non sia contenuto nell' acetile lo provano alcuni fatti che ci riserbiamo di esporre a suo tempo.

lava con acqua o si fa cristallizzare il nuovo composto dall'alcool bollente. Dopo alcune cristallizzazioni si ottengono degli aghetti larghi (8 gr.) che fondono a 175°.

Le analisi dettero il seguente risultato:

I. gr. 0,2722 di sostanza dettero gr. 0,3277 di AgBr.

II. gr. 0,3554 di sostanza svolsero 26,5 c.c. d'azoto misurato a 5°,5 e 758 mm.

In 100 parti:

	trovato		calcolato per $C_6H_4Br_2N_2O_3$
	I	II	
Br	51,22	—	51,28
N	—	9,08	8,97

Il bibromo-β-nitro-α-acetilpirrolo è solubile nell'etere, nell'etere acetico, nell'alcool caldo e nell'acido acetico glaciale caldo, è poco solubile nell'acqua e nel solfuro di carbonio bollente ed è insolubile nell'etere petrolico.

Poniamo fine alla presente nota riunendo in uno specchietto tutti quei derivati del pirrolo, di cui, in seguito alle ricerche descritte in questa e nella precedente nota, si conosce la costituzione con un sufficiente grado di probabilità ; nel seguente elenco non figurano che i composti principali; i derivati alogenati, gli eteri ec. sono omessi per brevità, essendo la loro costituzione già determinata da quella del composto da cui derivano.

Pirrolo	C_4	β' H	β H	α' H	α H	NH	Punti di fusione e di ebollizione
Acido carbopirrolico di Schwanert	—	—	—	—	COOH	—	l'acido libero fonde a 192°, l'etere metilico fonde a 73°.
Acido pirrilgliossilico	—	—	—	—	CO. COOH	—	si scompone verso 113-115°, l'etere metilico fonde a 70-72°.
Pirrilmetilchetone	—	—	—	—	$CO.CH_3$	—	fonde a 90° e bolle a 220°.
Acido β-carbopirrolico (1)	—	—	COOH	—	—	—	l'acido libero fonde a 166°. l'etere metilico f. a 129°.
Dimetilpirrolo(2) di Weidel e Ciamician	—	—	—	CH_3	CH_3	—	è liquido e bolle a 165°.
Metilpirrilmetilchetone	—	—	—	CH_3	$COCH_3$	—	fonde a 85-86° e bolle a 240°.
Pirrilendimetildichetone	—	—	—	$COCH_3$	$COCH_3$	—	fonde a 161-162°.
Acido pirrilmetilchetoncarbonico	—	—	—	$COCH_3$	COOH	—	fonde a 186°.
Acido carbopirrilgliossilico	—	—	—	CO. COOH	COOH	—	l'etere metilico fonde a 144-145°.
Acido pirroldicarbonico	—	—	—	COOH	COOH	—	l'acido libero si scompone sopra 260°, l'etere dimetilico f. a 132°.
Bibromonitropirrilmetilchetone	—	Br	Br	NO_2	$COCH_3$	—	fonde a 206°.
Bibromonitropirrilmetilchetone	—	Br NO_2	NO_2 Br	Br Br	$COCH_3$ $COCH_3$	—	fonde a 175°.
Nitropirrilmetilchetone	—	H NO_2	NO_2 H	H H	$COCH_3$ $COCH_3$	—	fonde a 197°.
Bibromo-binitro pirrolo	—	Br	Br	NO_2	NO_2	—	si scompone intorno a 169°.

(1) Vedi Dennstedt e Zimmermann, Berl. Ber. XX, 885.
(2) Vedi L. Knorr, Berl. Ber. XVIII, 1565.

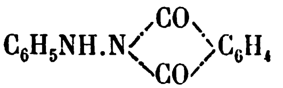
Roma. Istituto chimico 1887.

Sopra le ftalofenilidrazine isomeriche;

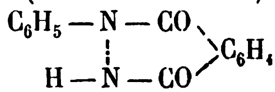
di GUIDO PELLIZZARI.

Nell'anno decorso pubblicai una memoria intitolata *fenilidrazina e composti amidati* (1) nella quale descrissi, oltre ad altri composti, due derivati ftalici isomerici provenienti dalla fenilidrazina. Uno di questi fu ottenuto coll' azione della ftalimide sulla fenilidrazina, l'altro coll'azione dell'anidride ftalica sulla medesima base. Ad essi assegnai le due formule di costituzione

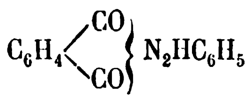
Aniloftalimide fs. 179°
(dalla ftalimide)



Ftalofenilidrazina fs. 210°
(dall'anidride ftalica)



basandomi principalmente sulle loro proprietà e sulla loro derivazione. Pubblicai allora quelle ricerche ancora incomplete, avendo veduto nei *Berichte* la rassegna di una nota preliminare di Hötte, in cui si accennava a ricerche sullo stesso soggetto. In seguito potei leggere quella nota sull'originale (*Jours für prack. chem.* **33** p. 99°), e trovai sommariamente descritti due composti; l' uno fus. a 179°:



e l'altro fs. a 210° $C_{20}H_{15}N_3O_2$ ottenuti ambedue con fenilidrazina e anidride ftalica a molecole eguali il primo, con due molecole di fenilidrazina il secondo. Più tardi comparve una memoria di F. Just (*Berichte* 19 p. 1204) il quale fece agire, come io l'avevo già fatto, le amidi sulla fenilidrazina ottenendo uno ad uno gli stessi composti e quindi confermando la formazione della anilofenilidrazina dalla ftalimide; contentandosi solo però di accennare in una nota, che al momento di mandare alle stampe il suo lavoro aveva avuto cognizioni del mio giá da tempo pubblicato. Più

(1) *Orosi* 1886 p. 161. *Gazz. chim. ital.* 1886 p. 200.

tardi M. Pickel (Ann. chim. **232**, 228) ottenne la stessa aniloftalimide partendo dal cloruro di ftalile.

Intanto io seguitai le mie ricerche nell'intento di confermare le formule di costituzione date, come assai probabili, ai miei due isomeri e precisare meglio le condizioni della loro formazione. In primo luogo ne tentai la preparazione per mezzo dell' azione dell'etere ftalico sulla fenilidrazina. Le due sostanze reagiscono soltanto a bollore e si ottiene una materia cristallina. Questo prodotto non è però il derivato fenilidrazinico desiderato, ma semplicemente fenilftalimide. Sembra quindi che alla temperatura dell'ebollizione dell'etere ftalico (288°) la fenilidrazina si decomponga dando anilina; la quale poi coll'etere ftalico forma fenilftalimide.

In quanto alla costituzione dei due isomeri il mezzo più semplice per convalidare le due formule mi parve esser quello d'introdurre un metile nel posto dell'unico idrogeno rimasto sostituibile, arrivando così ai due composti



e quindi per decomposizione di questi alle due metilfenilidrazine conosciute



Metilfenilidrazina assimetrica *Idrazometilfenile*

descritte da E. Fischer (1) e da Tafel (2).

La ftalofenildrazina funziona da acido e si scioglie nelle soluzioni alcaline, in cui è facilmente attaccata dagli ioduri alcoolici. Perciò la reazione fu fatta sciogliendo 1 p. di ftalofenilidrazina in 2 p. di alcool metilico, aggiungendo il sodio fino ad ottenere un liquido omogeneo e quindi la quantità necessaria di ioduro di metile. La mescolanza fu scaldata in tubo chiuso a 100° per 6 ore. Il liquido fu tirato a secco a b. m., per scacciare l'alcool metilico, e quindi estratto con acqua fredda per asportare l'ioduro di sodio. Rimase una sostanza gialla semifluida, la quale dopo sbattuta e

(1) *Ann. Chim.* CXC p. 150.
(2) *Berichte* 1885 p. 1739.

lasciata in contatto con etere, lentamente si solidifica. Quindi essa viene cristallizzata dall' alcool. Se la sostanza cristallizza in poco tempo, si hanno degli aghi appiattiti di aspetto setaceo, se invece la soluzione si lascia a se per qualche mese, allora si formano lentamente dei bellissimi prismi bianco-giallini, lunghi anche un centimetro.

Gr. 0,237 di sostanza dettero 22 cc. d'azoto a 15° e 760 mm. corrispondenti 20,8 cc. a 0° e 760 mm. = gr. 0,02619 N

trovato %	calcolato per $C_{15}H_{12}N_2O_2$
N = 11,05	11,11

La ftalometilfenilidrazina fonde a 125° senza decomporsi. Si scioglie poco nell'acqua calda e nell'etere, molto nell'alcool. Trattata per qualche ora con acido cloridrico concentrato, dal liquido acido precipita con ammoniaca un olio giallo, il quale, estratto con etere e purificato per parziale precipitazione dalle soluzioni acide per liberarlo da una piccola quantità di anilina, si presenta come una base gialla oleosa che riduce il liquore di Fehling e che ha tutte le proprietà dell'idrazometilfenile.

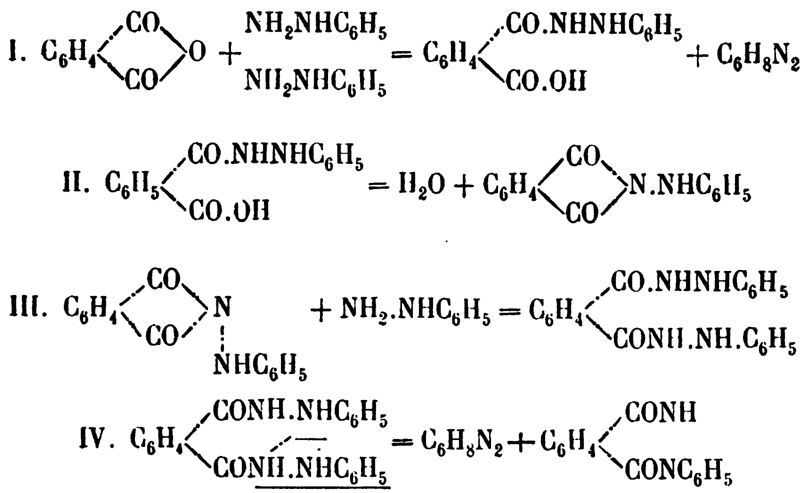
$$\begin{array}{c} C_6H_5.NH \\ | \\ CH_3.NH \end{array}$$

Così rimaneva provata la formula di costituzione data alla ftalofenilidrazina e restava ad applicare lo stesso processo all' altro isomero per arrivare alla metilfenilidrazina assimetrica. Ma già avanti che avessi completamente terminata la prima parte del lavoro intrapreso ebbi la fortuna insperata di trovare in una recente memoria del Sig. Hötte (1) una completa dimostrazione di ciò che aveva detto nella mia prima nota e che ora ho solo in parte provato. In quest'accurato e diligente lavoro egli dichiara in primo luogo di aver sbagliato nell'assegnare alla sostanza fusibile a 210° la formula $C_{20}H_{15}N_3O_2$ e la riconosce invece ora come un isomero dell'altra sostanza fusibile a 176°. Poi con un metodo differente da quello scelto da me, dimostra per le due sostanze le formule di costituzione già rammentate.

Però, mentre io preparai la ftalofenilidrazina con molecole *eguali* delle due sostanze, egli asserisce di non essere riuscito ado-

(1) *Journ. für prack. chem.*, 1887, 35, p. 265.

perando queste quantità e, come fin dapprincipio, l'ottenne con una molecola di anidride ftalica e due di fenilidrazina, sostiene esser quello il solo processo di preparazione, compiendosi la reazione nel seguente modo:



Appoggiandosi su questa argomentazione e convinto che non altrimenti si possa arrivare alla ftalofenilidrazina non si perita di dire (l. c. p. 285) « ch'io non ho alcun giusto concetto intorno al « modo di formazione del composto, che sono *falsi* (1) i miei dati, « che perciò sono prive di valore le mie argomentazioni riguardo « alle formule di costituzione del composto e che è dovuto unica- « mente al *caso* se malgrado tutto questo io sia arrivato alla for- « mula vera ».

Vista quest'asserzione così perentoria del Sig. Hötte non mi sembra dover scendere in discussioni filosofiche per definire cosa può essere chiamato *caso* in generale e nelle ricerche sperimentati in particolare. Già l'aver dedotto mediante delle argomentazioni le mie formule dimostra ch'io non mi son buttato a capo fitto nel caso. Inoltre io mi permetto di fare osservare al signor Hötte che quelle ragioni che mi condussero allora a supposizioni, oggi dimostrate vere, sussistono ancora nel loro complesso, anche togliendo la preparazione della ftalofenilidrazina a molecole eguali dei com-

(1) In italiano volentieri si sarebbe scelta la parola *erronei*, che pure si trova in tedesco con eguale distinzione di significato; ma non sta a me ad insegnare il codice al Sig. Hötte!

ponenti a cui egli non è riuscito e ch'io posso fare benissimo, dimostrando coi fatti che, oltre alle formule, anche i miei dati son *giusti*. Lasciamo quindi parlare i fatti.

Ormai si sa che quando è possibile la formazione di composti isomerici, l'ottenere esclusivamente o prevalentemente l'uno o l'altro, dipende spesse volte, oltre che dalla quantità relativa dei componenti, anche dalle condizioni fisiche e dal modo col quale si procede nell' operazione. Questo appunto è il caso! (non quello però imputatomi dal Sig. Hötte).

Prendendo dunque molecole *eguali* di anidride ftalica e di fenilidrazina ho potuto avere in prevalenza un isomero piuttosto dell'altro, a seconda della temperatura e del modo col quale operavo. La reazione fu fatta sempre in palloncini di vetro riscaldati in bagno di acido solforico in cui stava pure un termometro. Generalmente un solo ed unico isomero è difficile ad ottenersi. Essi si separano sia per cristallizzazioni dall'alcool, sia polverizzando il prodotto e mettendolo a freddo nella potassa diluita, che scioglie solamente la ftalofenilidrazina. Adoperando la potassa a caldo l'altro isomero si trasforma in acido fenilidrazinftalico e poi si scinde completamente; mentre in soluzione rimane solo la ftalofenilidrazina.

Ecco qui riportato l'andamento di varie operazioni fatte ognuna con 5 grammi di fenilidrazina e la quantità equimolecolare di anidride ftalica.

I. Le due sostanze furono mescolate a freddo nel palloncino e quindi in poco tempo fu portata la temperatura a 170° e mantenuta così per due ore. Dopo di avere eliminato l' altro isomero colla potassa si trovò

Ftalofenilidrazina ottenuta gr. 3

II. La fenilidrazina fu scaldata a 170° e quindi fu aggiunta poco alla volta l'anidride ftalica. La reazione durò 3 ore

Ftalofenilidrazina ottenuta gr. 6,5.

III. L'anidride ftalica fu scaldata fino a 170° (temperatura alla quale non è più stabile l'acido ftalico) e mantenendo quella temperatura fu aggiunta goccia a goccia la fenilidrazina agitando sempre la massa. La reazione durò 4 ore

Ftalofenilidrazina ottenuta

1.ª prova	gr. 5
2.ª prova	gr. 5
3.ª prova	gs. 5,5

IV. L'anidride ftalica fu scaldata fino a 270° (temperatura prossima al punto d'ebollizione dell'anidride) ed agitando fu aggiunta goccia a goccia la fenilidrazina. La reazione durò 4 ore

Ftalofenilidrazina ottenuta

1.ª prova	gr. 7,3
2.ª prova	gr. 6,5

In seguito volli pure fare la reazione sempre con 5 grammi di fenilidrazina ma con la *quantità doppia* di anidride ftalica (1 mol. fenilidrazina e 2 mol. anidride ftalica) ed ecco il risultatn ottenuto.

V. L' anidride ftalica fu scaldata a 190° e quindi agitando fu aggiunta goccia a goccia la fenilidrazina. La reazione durò 4 ore

Ftalofenildrazina ottenuta

1.ª prova	gr. 5
2.ª prova	gr. 5

Con ciò mi sembra indiscutibilmente provato come si possa ottenere questo composto adoperando a *molecole eguali* le due sostanze; senza bisogno della doppia quantità di fenilidrazina. Il modo di condurre la reazione nella preparazione II, benchè fatta a *molecole eguali*, potrebbe spiegarsi colle quattro fasi ammesse da Hötte, rimanendo fino all'ultimo la fenilidrazina in eccedenza rispetto all'anidride. Ma le preparazioni III e IV, che sono state condotte in modo inverso, non possono davvero permettere eguale spiegazione, rimanendo l'anidride fino all'ultimo in eccesso rispetto alla fenilidrazina. A togliere ogni dubbio, a chi ancora ne avesse, rimane la preparazione V dove invece l' eccesso di anidride ftalica è così forte, che anche dopo l'aggiunta dell'ultima goccia di fenilidrazina rimane sempre tanta anidride da combinarsi con altri 5 grammi di feniidrazina.

Se invece di condurre l'operazione come è stato indicato , in

modo cioè che si elimini subito una molecola d'acqua, si mescolano le due sostanze molto intimamente a freddo o meglio in un solvente allora, come ha trovato Hötte, si ha un prodotto d'addizione che è l'acido fenilidrazinftalico

$$C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CO.NHNHC_6H_5\\COOH\end{matrix}\right.$$

sostanza ch' io avevo già ottenuto per sdoppiamento dell' aniloftalimide; e da quest'acido per riscaldamento, eliminandosi una molecola d'acqua, è chiaro che non si può aver altro che aniloftalimide. In quanto alle reazioni III e IV di Hötte non nego in nessun modo che esse si compiano come è stato indicato; ma dico però che non entrano nel modo di preparazione da me descritto. Quella trasformazione di un isomero nell'altro per mezzo della fenilidrazina è un fatto che sta benissimo da per se, come l' altra trasformazione simile coll'ammoniaca trovata da Hötte.

Riassumendo dunque si può concludere che anidride ftalica e fenilidrazina reagendo a *molecole eguali* possono dare di preferenza l'aniloftalimide o la ftalofenilidrazina a seconda della temperatura alla quale i due componenti si uniscono. A temperatura ordinaria o poco più le due sostanze, formando l' acido fenilidrazinftalico, danno per successivo riscaldamento l'aniloftalimide; mentre se si uniscono a temperatura a cui quest'acido non è più stabile, cioè a 163° (suo punto di fusione e nel tempo stesso di decomposizione) si forma di preferenza la ftalofenilidrazina. Naturalmente non si può evitare completamente la formazione di una certa quantità di quest'acido e quindi, come dissi in principio, si forma sempre più o meno dell'altro isomero, che mai però supera il primo. Come d' altra parte facendo la mescolanza a freddo senza l' intervento di un solvente, benchè sia più facile, pure l'addizione non è mai completa e quindi insieme alla aniloftalimide si trova un poco dell'altro isomero.

Volendo preparare la ftalofenilidrazina è bene attenersi al procedimento III perchè in tal modo la fenilidrazina, trovando sempre un eccesso di anidride ftalica, si combina subito e non imbrunisce. Estraendo la massa polverizzata con potassa diluita si arriva, per precipitazione della soluzione alcalina, subito ad un prodotto bianco. A seconda della mia esperienza con questa preparazione (negata da Hötte) si ha la ftalofenilidrazina nello stato di maggior purezza. Nel procedimento IV si ha maggior rendita del composto

e pochissimo dell'altro isomero; ma il prodotto, a causa dell' elevata temperatura, è colorato e di più difficile purificazione.

Dei due isomeri solamente la ftalofenilidrazina si presta a misurazioni cristallografiche. Il chiar. prof. Panebianco, che ebbe la gentilezza di esaminarne alcuni cristalli, mi ha mandato i seguenti dati:

Sistema cristallino; monoclino

$$a : b : c = 1,1111 : 1 : 1,1657$$
$$\beta = 64^\circ.\ 21'.\ 34''$$

Forme osservate: (110), ($\bar{1}11$). Combinazioni osservate: (110) ($\bar{1}11$)
Gli angoli misurati sono in media:

$$110 : 1\bar{1}0 = 90^\circ.\ 6'$$
$$\bar{1}11 : \bar{1}\bar{1}1 = 87,\ 48$$
$$\bar{1}11 : \bar{1}10 = 38,\ 55$$
$$\bar{1}11 : 110 = 78,\ 29.$$

Dal calcolo per l'angolo indipendente si ha:

$$\bar{1}11 : 110 = 78^\circ.\ 16'$$

Il piano degli assi ottici è perpendicolare a 010 e fa un angolo di 76° circa con l'asse $+ a$ verso l'asse $+ c$.

Dispersione rotatoria:

$$2\ E_a = 85 \text{ circa (luce gialla)}$$

Firenze, Istituto di Studi Superiori, 28 giugno 1887.

Sul calorico specifico di alcuni liquidi organici;

di ROBERTO SCHIFF.

Nella mia memoria (1): » Sui calorici specifici di composti liquidi appartenenti ad una stessa serie, omologa » riassunsi così i risultati ottenuti, eccettuando il solo acido formico:

« L'andamento dei calorici specifici in ognuna di queste serie « omologhe è esprimibile mediante una sola linea retta o mediante « un piccolo numero di linee rette parallele.

Vale a dire che nelle equazioni per i calorici specifici medi

$$C_{(t-t')} = a + b_{(t+t')}$$

e per i calorici specifici veri

$$h'_t = a + 2\ bt\ .$$

il coefficiente di variazione b rimane costante per tutti i termini di una stessa serie omologa, entro i limiti degli errori sperimentati inevitabili; mentre il termine indipendente dalla temperatura (qui il calorico specifico a zero gradi) o rimane costante per tutti o per più termini della serie, oppure cambia a sbalzi col variare dei pesi molecolari.

Questi risultati vengono completamente confermati dalle presenti ricerche.

Il metodo sperimentale impiegato è quello estesamente descritto nella prima memoria e come già mostrai gli errori di osservazioni dipendenti dal metodo non raggiungono probabilmente mai l'un per cento dei valori trovati e rimangono generalmente inferiori al 0,5 %.

Perciò credo di potere considerare come identici due risultati che tra loro differiscono di solo 0,003 al massimo.

Secondo le nuove osservazioni pare che la costanza del coefficiente di variazione non sia limitata alle sole serie, veramente omologhe, giacchè alcuni gruppi di sostanze tra loro molto affini, of-

(1) Gazzetta Chimica 1886. t. XVI p. 454.

frono lo stesso fenomeno. Tali gruppi sono per esempio i composti propilici normali ed allilici e gli esteri degli acidi mono, bi, tricloroacetico.

Se realmente in ogni serie omologa il coefficiente di variazione sia propio assolutamente costante, non oserei asserirlo con perfetta sicurezza, ma senza alcun dubbio essa lo è entro i limiti di errore assai ristretti accennati più sopra. Per decidere questa quistione bisognerebbe dare alle determinazioni calorimetriche una esattezza assai superiore a quella di cui ora è suscettibile il nostro metodo delle mescolanze.

I coefficienti trovati per i singoli termini di una stessa serie offrivano qualche volta delle differenze di 0,00004 a 0,00005 unità e tra un grande numero di risultati sperimentali affetti da simili differenze ho creduto di potere prendere la media aritmetica come definitivo coefficiente di variazione.

Le sostanze studiate, quasi senza eccezione preparate da me, erano chimicamente pure come me ne sono assicurato con tutti i metodi a mia disposizione. Là dove per risultati apparentemente irregolari, potevano sorgere dei dubbi, ho preparato le sostanze secondo due, qualche volta anche secondo tre metodi del tutto diversi, e coi prodotti delle singole preparazioni ho sempre raggiunto risultati perfettamente concordanti.

Passo senz'altro ai risultati sperimentali, dei quali continua la numerazione dove questa finì nel primo lavoro.

Per ogni sostanza si troveranno indicati:

1) Le indicazioni barometriche e termometriche corrette.

2) L' equazione per il calorico specifico medio tra le temperature.

$$t \text{ e } t' = C_{(t-t')}.$$

3) I calorici specifici osservati.

4) I limiti di temperatura delle singole osservazioni.

5) I calorici specifici che si calcolano mediante l' equazioni proposte.

Esteri dell'acido mono-bi-tricloroacetico.

I calorici specifici medi di queste sostanze mostrano tutti lo stesso coefficiente di variazione = 0,00019, mentre il calorico specifico a 0°, ossia il termine indipendente dalla temperatura, cresce regolarmente col crescere del numero degli atomi di carbonio e

diminuisce coll'aumentare degli atomi di cloro. L' andamento dei calorici specifici di quest'esteri si lascia perciò rappresentare mediante una serie di linee rette parallele poste a distanze circa costanti..

55) *Cloroacetatometilico* 130-130,3° $B_0 = 768,5$ *mm.*

$$C_{(t-t')} = 03747, + 0,00019\,(t+t')$$

Trovato					*Calcolato*
0,3890	tra	64,30°	e	8,37°	0,3885
0,3887	»	64,47	»	8,53	0,3885
0,3940	»	82,43	»	10,74	0,3924
0,3938	»	82,55	»	10,29	0,3924
0,3976	»	111,15	»	10,63	0,3978
0,3980	»	110,90	»	10,88	0,3978

56) *Cloracetato etilico* 143,6-143,8° $B_0 = 774,3$ *mm.*

$$C_{(t-t')} = 0,3900 + 0,00019\,(t+t')$$

Trovato					*Calcolato*
0,4012	tra	64,33°	e	8,27°	0,4037
0,4015	»	64,50	»	8,44	0,4037
0,4066	»	82,95	»	10,24	0,4077
0,4064	»	82,95	»	10,26	0,4077
0,4135	»	111,20	»	11,88	0,4134
0,4136	»	111,22	»	11,51	0,4134
0,4184	»	138,35	»	9,76	0,4181
0,4179	»	138,40	»	9,10	0,4150

57). *Cloracetato propilico* 162,3-162,5° $B_0 = 777,5$ *mm.*

$$C_{(t-t')} = 0,4067 + 0,00019\,(t+')$$

Trovato					*Calcolato*
0,4221	tra	81,65°	e	9,91°	0,4240
0,4225	»	82,10	»	10,38	0,4241
0,4281	»	111,20	»	10,87	0,4298
0,4287	»	111,22	»	10,67	0,4298
0,4355	»	139,00	»	10,89	0,4351
0,4350	»	138,90	»	11,50	0,4352

58). *Bicloracetato metilico* 143,3° $B_0 = 764,5$ *mm.*

$$C_{(t-t')} = 0,3034 + 0,00019\,(t+t')$$

Trovato					*Calcolato*
0,3216	tra	81,50°	e	7,80°	0,3202
0.3219	»	81,25	»	8,31	0,3203
0,3275	»	112,55	»	7,98	0,3261
0,3261	»	112,80	»	8,15	0,3262
0,3310	»	138,40	»	8,54	0,3311
0,3312	»	138,20	»	8,79	0,3311

59). *Bicloroacetato etilico* 156° $B^o = 764,4$ *mm.*

$$C_{(t-t')} = 0,3215 + 0,00019\,(t+t')$$

Trovato					*Calcolato*
0,3381	tra	81,50°	e	7,88°	0,3384
0,3383	»	81,23	»	7,80	0,3384
0,3450	»	113,30	»	7,73	0,3445
0,3452	»	113,32	»	7,76	0,3445
0,3490	»	138,70	»	8,33	0,3494
0,3499	»	138,70	»	8,50	0,3495

60). *Bicloroacetato propilico* 176,7-177° $B^o = 771,0$ *mm.*

$$C_{(t-t')} = 0,3335 + 0,00019\; t+t')$$

Trovato					*Calcolato*
0,3516	tra	81,50°	e	9,68°	0,3508
0,3509	»	81,52	»	9,88	0,3509
0,3569	»	111,07	»	10,75	0.3566
0,3566	»	110,90	»	10,52	0,3565
0,3622	»	138,70	»	11,18	0,3619
0,3618	»	138,90	»	11,11	0,3620

61) *Tricloroacetato metilico* 152,3-152,5° $B_0 = 765,3$ *mm.*

$$C_{(t-t')} = 0,2592 + 0,00019\,(t+t')$$

Trovato					*Calcolato*
0,2770	tra	81,80°	e	8,51°	0,2764
0,2775	»	81,51	»	7,74	0,2763
0,2825	»	113,70	»	7.85	0,2823
0,2826	»	113,42	»	7,70	0,2822
0,2866	»	138,50	»	7,91	0,2870
0,2867	»	138,65	»	7,98	0,2871

61) *Tricloracetato metilico* 152,3-152,5° $B_o = 765,3$ *mm.*

$$C_{(t-t')} = 0,2592 + 0,00019(t+t')$$

Trovato					*Calcolato*
0,2770	tra	81,80°	e	8,31°	0,2764
0,2775	»	81,51	»	7,74	0,2763
0,2825	»	113,70	»	7,85	0,2823
0,2826	»	113,42	»	7,70	0,2822
0,2866	»	138,50	»	7,91	0,2870
0,2867	»	138,65	»	7,98	0,2871

62) *Tricloracetato etilico* 166,8-167° $B_o = 768,5$ *mm.*

$$C_{(t-t')} = 0,2778 + 0,00019 (t+t')$$

Trovato					*Calcolato*
0,2957	tra	80,95°	e	10,17°	0,2951
0,2960	»	80,80	»	10,40	0,2952
0,3013	»	111,65	»	10,52	0,3010
0,3019	»	111,67	»	10,67	0,3011
0,3054	»	138,90	»	7,98	0,3057
0,3059	»	138,75	»	10,54	0,3061

63) *Tricloracetato propilico* 186,5-187° $B_o = 763,4$ *mm.*

$$C_{(t-t')} = 0,2892 + 0,00019 (t+t')$$

Trovato					*Calcolato*
0,3063	tra	80,90°	e	9,67°	0,3064
0,3066	»	80,75	»	9,70	0,3064
0,3126	»	111,81	»	9,67	0,3122
0,3124	»	111,73	»	9,66	0,3122
0,3174	»	138,70	»	10,27	0,3175
0,3171	»	138,70	»	10,09	0,3174

Confrontando i calorici specifici a 0° gradi di questi esteri, risulta un aumento prossimamente costante per ogni accrescimento di omologia:

			differenza
Cloracetato	metilico	$C_o = 0,3747$	
» »	etilico	» $= 0,3900$	+ 0,0153
» »	propilico	» $= 0,4067$	+ 0,0167

			differenza
Dicloracetato	metilico	$C_0 = 0,3032$	+ 0,0183
» »	etilico	» = 0,3215	
» »	propilico	» = 0,3335	+ 0,0120
Tricloracetato	metilico	$C_0 = 0,2592$	+ 0,0186
» »	etilico	» = 0,2778	
» »	propilico	» = 0,2892	+ 0,0114

Per ogni atomo di cloro che entra nella molecola si osserva una diminuzione del calorico specifico e la diminuzione costante prodotta dal secondo atomo di cloro e assai maggiore che non quella, pur essa costante, corrispondente al terzo atomo di cloro.

			differenza
Cloracetato	metilico	$C_0 = 0,3747$	— 0,0715
Dicloracetato	» »	» = 0,3032	
Tricloracetato	» »	» = 0,2592	— 0,0440
Cloracetato	etilico	$C_0 = 0,3900$	— 0,0685
Dicloracetato	» »	» = 0,3215	
Tricloracetato	» »	» = 0,2778	— 0,0435
Cloracetato	propilico	$C_0 = 0,4067$	— 0,0732
Dicloracetato	» »	» = 0,3335	
Ticloracetato	» »	» = 0,2892	— 0,0443

Esteri degli acidi bibasici saturi.

Questi mostrano tutti, entro i limiti di errore accennati, lo stesso coefficiente di variazione = 0,00033, mentre in molti casi il termine indipendente dalla temperatura rimane prossimamente costante. I calorici specifici sono perciò rappresentabili mediante una serie di linee parallele.

64) *Ossalato etilico* 184-185° $B_0 = 764,5$ *mm.*

$$C_{(t-t')} = 0,4185 + 0,00033\,(t+t')$$

Trovato					*Calcolato*
0,4500	tra	81,98°	e	10,54°	0,4490
0,4505	»	82,05	»	11,20	0,4494
0,4598	»	114,30	»	10,83	0,4597
0,4600	»	114,35	»	10,91	0,4597
0,4679	»	139,15	»	11,24	0,4681
0,4681	»	139,20	»	11,40	0,4682

65) *Ossalato propilico* 214-215° $B_0 = 766,5$ *mm.*

$$C_{(t-t')} = 0,4207 + 0,00033\,(t+t')$$

Trovato					*Calcolato*
0,4505	tra	82,41°	e	10,35°	0,4510
0,4503	»	82,00	»	10,12	0,4510
0,4624	»	114,45	»	10,77	0,4620
0,4624	»	114,60	»	11,27	0,4621
0,4704	»	139,50	»	8,90	0,4696
0,4698	»	139,70	»	9,24	0,4698

66) *Ossalato isobutilico* 229° B^o 758,3 *mm.*

$$C_{(t-t')} = 0,4274 + 0,00033\,(t+t')$$

0,4570	tra	82,01°	e	8,80°	0,4573
0,4562	»	81,57	»	9,29	0,4573
0,4687	»	114,50	»	9,72	0,4684
0,4681	»	114,55	»	9,60	0,4683
0,4764	»	138,30	»	9,11	0,4760
0,4760	»	138,25	»	9,29	0,4760

67) *Ossalato isoamilico* 262-263° B_0 762,0 *mm.*

$$C_{(t-t')} = 0,4354 + 0,00033\,(t+t')$$

Trovato					*Calcolato*
0,4637	tra	81,55°	e	9,32°	0,4653
0,4640	»	81,70	»	9,40	0,4654
0,4762	»	115,80	»	10,72	0,4771
0,4765	»	115,25	»	10,43	0,4768
0,4842	»	138,30	»	9,16	0,4841
0,4841	»	138,70	»	9,19	0,4842

68) *Malonato etilico* 198-198,5° B_0 771,5 *mm.*

$$C_{(t-t')} = 0,4185 + 0,00033\,(t+t')$$

Trovato					*Calcolato*
0,4496	tra	82,20°	e	10,64°	0,4491
0,4499	»	82,00	»	11,19	0,4492
0,4604	»	114,24	»	11,50	0,4599
0,4603	»	114,32	»	11,37	0,4600
0,4675	»	138,75	»	10,42	0,4677
0,4676	»	138,90	»	10,77	0,4678

69) *Malonato propilico* 228-229° B_o = 770,3 *mm.*

$$C_{(t-t')}\ 0,4218 + 0,00033\,(t+t')$$

Trovato					Calcolato
0,4526	tra	82,30°	e	11,61°	0,4527
0,4520	»	82,15	»	11,36	0,4526
0,4648	»	114,75	»	11,60	0,4635
0,4640	»	114,85	»	11,82	0,4637
0,4720	»	139,10	»	11,20	0,4713
0,4714	»	139,20	»	11,47	0,4715

70) *Succinato etilico* 216-217° B_o — 764,3 *mm.*

$$C_{(t-t')} = 0,4391 + 0,00033\,(t+t')$$

Trovato					Calcolato
0,4696	tra	82,15°	e	10,29°	0,4694
0,4096	»	82,20	»	10,05	0,4695
0,4704	»	82,05	»	8,20	0,4689
0,4703	»	82,09	»	8,70	0,4690
0,4798	»	82,07	»	8,64	0,4690
0,4804	»	114,82	»	12,28	0,4810
0,4801	»	114,90	»	12,21	0,4810
0,4870	»	139,00	»	12,36	0,4890
0,4873	»	138,80	»	12,35	0,4889
0,4874	»	139,00	»	8,97	0,4879
0,4878	»	137,50	»	10,00	0,4878

71) *Succinato propilico* 246-247° B^o = 762,2 *mm.*

$$C_{(t-t')} = 0,4391 + 0,00033\,(t+t')$$

Trovato					Calcolato
0,4676	tra	83,15°	e	9,00°	0,4694
0,4680	»	83,00	»	8,96	0,4694
0,4810	»	116,10	»	8,83	0,4803
0,4814	»	115,85	»	8,89	0,4803
0,4881	»	139,25	»	9,08	0,4880
0,4882	»	138,95	»	9,12	0,4881

72) *Succinato isobutilico* 261° $B_0 = 764,1$ *mm.*

$$C_{(t-t')} = 0,4421 + 0,00033\,(t+t')$$

Trovato					*Calcolato*
0,4721	tra	82,10°	e	9,83°	0,4724
0,4726	»	82,67	»	10,93	0,4729
0,4827	»	113,90	»	9,73	0,4832
0,4830	»	114,10	»	10,02	0,4833
0,4912	»	139,35	»	9,66	0,4912
0,4916	»	139,43	»	10,05	0,4914

73) *Succinato isoamilico* 298-299° $B_0 = 765,4$ *mm.*

$$C_{(t-t')} = 0,4493 + 0,00033\,(t+t')$$

Trovato					*Calcolato*
0,4784	tra	82,40°	e	9,84°	0,4797
0,4785	»	82,60	»	9,76	0,4797
0,4902	»	114,50	»	10,30	0,4904
0,4914	»	114,22	»	10,41	0,4907
0,4987	»	139,05	»	10,75	0,4987
0,4986	»	139,00	»	10,39	0,4986

Confrontando le quattro equazioni:

Ossalato etilico	$C_{(t-t')}$	$= 0,4185 + 0,00033\,(t+t')$
Ossalato propilico	»	$= 0,4209 + 0,00033$ »
Malonato etilico	»	$= 0,4188 + 0,00033$ »
Malonato propilico	»	$= 0,4218 + 0,00033$ »

troviamo che esse sono quasi identiche e che, senza oltrepassare i limiti di errore fissati ed ammessi da tutto principio, possiamo considerare come uguali queste quattro espressioni.

Prenderemo perciò come equazione definitiva per i calorici specifici medi di questi 4 esteri la formola:

$$C_{(t-t')} = 0,4199 + 0,00033\,(t+t')$$

Basi aromatiche primarie.

Le due sostanze di questo gruppo, che mi fu dato di studiare,

hanno uguali i calorici specifici ad uguali temperature assolute. Esse corrispondono all'equazione:

$$C_{(t-t')} = 0,4706 + 0,00033\,(t+t')$$

74) *Anilina* 183,1° B_0 = 762.2 *mm.*

Trovato					*Calcolato*
0,5019	tra	81,90°	e	7,35°	0,5018
0,5020	»	82,02	»	8,10	0,5021
0,5140	»	113,33	»	10,82	0,5140
0,5140	»	113,10	»	10,79	0,5139
0,5230	»	138,45	»	11,60	0,5231
0,5232	»	138,50	»	11,80	0,5231

75) *Toluidina, orto*, 198-198,5° B_0 = 763,2 *mm.*

Trovato					*Calcolato*
0,5039	tra	82,75°	e	12,09°	0,5038
0,5036	»	82,61	»	12,04	0,5037
0,5148	»	114,50	»	11,30	0,5148
0,5149	»	114,73	»	10,92	0,5147
0,5038	»	138,80	»	12,20	0,5234
0,5037	»	138,70	»	12,17	0,5234

Basi aromatiche terziarie.

I calorici specifici medi delle due sostanze studiate hanno il coefficiente di variazione comune = 0,00046. Essi sono rappresentabili mediante due rette parallele.

76) *Dimetilanilina* 195° B_0 = 767,6 *mm.*

$$C_{(t-t')} = 0,4018 + 0,00046\,(t+t')$$

Trovato					*Calcolato*
0,4429	tra	82,00°	e	8,92°	0,4436
0,4433	»	82,02	»	8,01	0,4432
0,4595	»	113,30	»	10,95	0,4590
0,4598	»	113,30	»	10,84	0,4589
0,4708	»	138,50	»	11,02	0,4705
0,4710	»	138,60	»	11,92	0,4709

77) *Dietilanilina* 216-217° B_0 = 769,5 *mm.*

$$C_{(t-t')} = 0,4343 + 0,00046\,(t+t')$$

Trovato					*Calcolato*
0,4756	tra	81,71°	e	8,68°	0,4758
0,4764	»	81,39	»	8,99	0,4759
0,4918	»	113,80	»	11,40	0,4918
0,4919	»	113,85	»	11,48	0,4918
0,5027	»	138,75	»	9,95	0,5027
0,5020	»	138,65	»	10,66	0,5030

Composti clorurati aromatici

Questi hanno comune il coefficiente di variazione = 0,00037. I calorici specifici a zero sono diversi tra loro anche per le due sostanze isomere studiate.

78) *Clorobenzina* 131,1-131,2° B_0 = 758,3 *mm.*

$$C_{(t-t')} = 0,2988 + 0,00037\,(t+t')$$

Trovato					*Calcolato*
0,3263	tra	64,35°	e	6,97°	0,3252
0,3260	»	64,40	»	6,85	0,3252
0,3310	»	83,02	»	5,51	0,3315
0,3321	»	83,03	»	7,22	0,3322
0,3430	»	113,50	»	6,06	0,3430
0,3430	»	113,82	»	6,88	0,3431

79) *Clorotoluene* 159-159,5° B_0 = 758,6 *mm.*

$$C_{(t-t')} = 0,3160 + 0,00037\,(t+t')$$

Trovato					*Calcolato*
0,3480	tra	81,48°	e	5,71°	0,3482
0,3483	»	81,50	»	6,83	0,3486
0,3615	»	113,82	»	8,66	0,3613
0,3612	»	113,80	»	8,75	0,3614
0,3698	»	136,50	»	8,78	0,3698
0,3697	»	137,30	»	8,20	0,3698

80) *Cloruro benzilico* 182,5-183° $B_0 = 758,3$ *mm.*

$$C_{(t-t')} = 0,3225 + 0,00037\,(t+t')$$

Trovato					*Calcolato*
0,3555	tra	81,65°	e	7,36°	0,3554
0,3560	»	81,65	»	8,40	0,3558
0,3674	»	112,80	»	9,33	0,3676
0,3675	»	112,83	»	9,47	0,3677
0,3760	»	138,90	»	7,79	0,3767
0,3765	»	138,70	»	8,32	0,3768

Esteri allilici e propilici.

Gli esteri allilici studiati hanno tutti lo stesso coefficiente di variazione come gli esteri propilici normali corrispondenti e perciò anche come tutti gli esteri saturi provenienti dallo stesso acido come l'estere propilico. Invece il calorico specifico a zero dei composti allilici è senza eccezione minore di quello dei composti propilici corrispondenti.

a) Esteri allilici degli acidi grassi $C_nH_{2n}O_2$.

Come tutti quanti gli esteri saturi di questi acidi, così anche gli esteri propilici normali hanno il calorico specifico espresso dalla comune equazione:

$$C_{(t-t')} = 0,4416 + 0,00044_{(t+t')}.$$

Gli esteri allilici invece pare che si debbano scindere in due gruppi, dei quali i calorici specifici sono tra loro talmente prossimi che si potrebbero quasi considerare identici, ma non dimeno credo di dovere tenere diversi i due gruppi. Essi sono:

Acetato allilico
Isobutirrato allilico } $C_{(t-t')} = 0,4305 + 0,00044_{(t-t')}$

Propionato allilico
Butirrato »
Valerato » } $C_{(t-t')} = 0,4330 + 0,00044_{(t-t')}$

81). *Valerianato allilico* 154-155° $B_0 = 767,4$ *mm*.

Trovato					Calcolato
0,4740	tra	82,02°	e	8,12°	0,4720
0,4734	»	82,00	»	8,72	0,4729
0,4868	»	111,13	»	9,01	0,4858
0,4868	»	111,11	»	9,37	0,4859
0,4974	»	138,30	»	8,80	0,4977
0,4975	»	138,50	»	9,42	0,4979

82). *Butirrato allilico* 142,5-143° $B_0 = 772,0$ *mm*.

Trovato					Calcolato
0,4640	tra	64,05°	e	6,45°	0,4640
0,4651	»	64,35	»	6,66	0,4642
0,4722	»	81,60	»	6,71	0,4718
0,4717	»	81,55	»	6,56	0,4715
0,4840	»	109,85	»	6,65	0,4742
0,4845	»	110,00	»	7,72	0,4748

83). *Propionato allilico* 124-124,5° B_0 773,8 *mm*.

Trovato					Calcolato
0,4658	tra	64,35°	e	6,49°	0,4641
0,4645	»	64,10	»	6,77	0,4641
0,4730	»	81,53	»	6,16	0,4716
0,4732	»	81,51	»	7,66	0,4717
0,4895	»	110,80	»	7,43	0,4850
0,4862	»	110,80	»	8,23	0,4854

84). *Isobutirrato allilico* 133,5-134° $B_0 = 766,4$ *mm*.

Trovato					Calcolato
0,4615	tra	64,15°	e	5,86°	0,4613
0,4620	»	64,15	»	6,11	0,4614
0,4690	»	81,45	»	6,15	0,4690
0,4680	»	81,43	»	4,67	0,4683
0,4820	»	111,80	»	5,83	0,4822
0,4822	»	111,65	»	6,40	0,4824

85). *Acetato allilico* 103,5-104° $B_0 = 762,5$ *mm*.

Trovato					Calcolato
0,4627	tra	64,00°	e	8,61°	0,4624
0,4625	»	64,04	»	8,01	0,4622
0,4695	»	82,23	»	9,44	0,4708
0,4696	»	82,26	»	9,93	0,4710
0,4678	»	82,01	»	6,62	0,4694
0,4740	»	93,50	»	8,59	0,4754

b) ***Esteri allilici degli acidi acetici clorurati.***

Mentre, come si è visto, i calorici specifici degli esteri propilici normali sono rappresentati dalle equazioni:

Cloroacetato	propilico	$C_{(t-t')}$	$= 0{,}4067 + 0{,}00019\,(t+t')$
Dicloracetato	» »	»	$= 0{,}3335 + 0{,}00019$ »
Tricloracetato	» »	»	$= 0{,}2892 + 0{,}00019$ »

Gli esteri allilici corrispondono alle seguenti formole:

Cloroacetato	allilico	$C_{(t-t')}$	$= 0{,}3888 + 0{,}00019\,(t+t')$
Dicloracetato	» »	»	$= 0{,}3244 + 0{,}00019$ »
Tricloracetato	» »	»	$= 0{,}2806 + 0{,}00019$ »

86). ***Monocloracetato allilico*** 163,7-164° $B_0 = 765{,}5$ *mm.*

Trovato					*Calcolato*
0,4046	tra	81,00°	e	8,55°	0,4058
0,4060	»	80,94	»	8,26	0,4057
0,4110	»	112,65	»	8,29	0,4117
0,4126	»	112,23	»	8,12	0,4116
0,4128	»	114,85	»	14,40	0,4131
0,4129	»	114,85	»	14,37	0,4131
0,4167	»	138,70	»	8,55	0,4165
0,4170	»	138,70	»	10,84	0,4172
0,4165	»	138,20	»	8,40	0,4163
0,4172	»	137,80	»	9,63	0,4168

87). *Dicloracetato allilico* 175,6-175,8° $B^0 = 765{,}3$ *mm.*

Trovato					*Calcolato*
0,3408	tra	82,02°	e	6,21°	0,3411
0,3405	»	82,10	»	6,15	0,3411
0,3472	»	113,85	»	6,41	0,3472
0,3482	»	113,85	»	8,10	0,3475
0,3520	»	138,70	»	8,48	0,3523
0,3531	»	138,70	»	10,81	0,3528

88). *Tricloracetato allilico* 183-184° $B_0 = 765,9$ *mm.*

Trovato					*Calcolato*
0,2974	tra	81,03°	e	5,92°	0,3971
0,2979	»	80,70	»	8,44	0,3975
0,3045	»	112,45	»	9,13	0,3037
0,3046	»	112,29	»	9,06	0,3037
0,3081	»	139,15	»	8,37	0,3086
0,3088	»	139,00	»	8,90	0,3087

c) Esteri allilici degli acidi $C_n H_{2n-2} O_4$

L' equazioni per gli esteri propilici ed allilici sono:

Ossalato propilico $C_{(t-t')} = 0,4207 + 0,00033\,(t+t')$
» » allilico » $= 0,4122 + 0,00033$ »
Succinato propilico $C_{(t+t')} = 0,4391 + 0,00033\,(t+t')$
» » » allilico » $= 0,4323 + 0,00033$ »

89). *Ossalato allilico* 217° $B_0 = 758,7$ *mm.*

Trovato					*Calcolato*
0,4435	tra	81,88°	e	10,06°	0,4425
0,4430	»	81,92	»	10,06	0,4425
0,4540	»	113,90	»	11,02	0,4534
0,4539	»	114,21	»	10,89	0,4539
0,4616	»	138,20	»	11,55	0,4616
0,4617	»	138,15	»	11,79	0,4617

90). *Succinato allilico* 249-250° B_0 759,3 *mm.*

Trovato					*Calcolato*
0,4632	tra	83,05°	e	11,26°	0,4634
0,4633	»	82,86	»	11,17	0,4633
0,4732	»	114,25	»	10,32	0,4734
0,4740	»	113,87	»	11,13	0,4735
0,4822	»	138,90	»	11,80	0,4820
0,4822	»	138,70	»	11,17	0,4817

Aggiungo i risultati forniti dagli esteri benzoici:

Benzoato propilico $C_{(t-t')} = 0,3830 + 0,000375\,(t+t')$
» allilico » $= 0,3732 + 0,000375$ »

91) *Benzoato allilico* 230° $B_0 = 768,2$ *mm.*

Trovato					*Calcolato*
0,4080	tra	81,75°	e	10,14°	0,4077
0,4081	»	81,64	»	10,35	0,4077
0,4203	»	114,18	»	11,60	0,4203
0,4203	»	114,20	»	10,86	0,4200
0,4294	»	139,15	»	11,07	0,4295
0,4293	»	139,20	»	10,83	0,4294

Come si è già detto il calorico specifico a 0° degli eteri propilici è sempre maggiore dei composti allilici corrispondenti.

Confrontiamo i risultati:

Valerianato	propilico	$C_0 = 0,4416$	— 0,0086
»	allilico	$C_0 = 0,4330$	
Isobutirrato	propilico	$C_0 = 0,4416$	— 0,0111
»	allilico	$C_0 = 0,4305$	
Benzoato	propilico	$C_0 = 0,3830$	— 0,0098
»	allilico	$C_0 = 0,3732$	
Ossalato	propilico	$C_0 = 0,4207$	— 0,0085
»	allilico	$C_0 = 0,4122$	
Succinato	propilico	$C_0 = 0,4391$	— 0,0068
»	allilico	$C_0 = 0,4323$	
Cloracetato	propilico	$C_0 = 0,4067$	— 0,0179
»	allilico	$C_0 = 0,3888$	
Dicloracetato	propilico	$C_0 = 0,3335$	— 0,0091
»	allilico	$C_0 = 0,3244$	
Tricloracetato	propilico	$C_0 = 0,2892$	— 0,0086
»	allilico	$C_0 = 0,2806$	

Queste differenze non sono regolari e ne possiamo solo dedurre il semplice fatto che ad uguali temperature assolute l'estere propilico normale ha un calorico specifico assai più forte che non l'estere allilico corrispondente.

Sarebbe una ipotesi assolutamente infondata il volere attribuire questa diminuzione alla lacuna dei composti allilici o alla mancanza dei due atomi d'idrogeno, giacchè non mancano dei casi nei quali una diminuzione del calorico specifico corrisponde ad un accrescimento del peso molecolare.

I risultati ottenuti confermano pienamente quanto dissi nel mio lavoro precedente:

« Isomerie e pesi molecolari pare che non abbiano influenza decisiva sui calorici specifici. »

Come nel passato anno così anche queste nuove ricerche ci conducono alla conclusione:

« L'andamento dei calorici specifici in ogni serie omologa o
« in ogni gruppo di sostanze analoghe è esprimibile mediante una
« sola linea retta o mediante un piccolo numero di linee rette
« parallele. »

Riunisco qui tutte le equazioni per il calorico specifico vero a t°

$$K_t = a + 2\ bt$$

delle sostanze studiate nella presente ricerca.

Cloracetato	metilico	K_t	= 0,3747	+ 0,00038 t
»	etilico	»	= 0,3900	»
»	propilico	»	= 0,4067	»
»	allilico	»	= 0,3888	»
Dicloracetato	metilico	»	= 0,3032	»
»	etilico	»	= 0,3215	»
»	propilico	»	= 0,3335	»
»	allilico	»	= 0,3244	»
Tricloracetato	metilico	»	= 0,2592	»
»	etilico	»	= 0,2778	»
»	propilico	»	= 0,2892	»
»	allilico	»	= 0,2806	»
Acetato / Isobutirrato	allilico / »	»	= 0,4305	+ 0,00088 t

Propionato	allilico		
Butirrato	»	K_t	$= 0,4330 + 0,00088\, t$
Valerato	»		
Benzoato	allilico	»	$= 0,3732 + 0,00075\, t$
Ossalato	etilico		
»	propilico	»	$= 0,4199 + 0,00066\, t$
Malonato	etilico		
»	propilico		
Ossalato	allilico	»	$= 0,4122 +$ »
»	isobutilico	»	$= 0,4274 +$ »
»	isoamilico	»	$= 0,4354 +$ »
Succinato	etilico	»	$= 0,4391 +$ »
»	propilico		»
»	allilico	»	$= 0,4323 +$ »
»	isobutilico	»	$= 0,4421 +$ »
»	isoamilico	»	$= 0,4493 +$ »
Anilina		»	$= 0,4706 + 0,00070\, t$
Toluidina-orto-			
Dimetilanilina		»	$= 0,4018 + 0,00092\, t$
Dietilanilina		»	$= 0,4343 +$ »
Clorobenzina		»	$= 0,2988 + 0,00074\, t$
Clorotoluene		»	$= 0,3160 +$ »
Cloruro di benzile		»	$= 0,3225 +$ »

Modena Luglio 1887.

Uno sguardo sull'esame dei vini e degli olii;

del prof. PIETRO SPICA.

Nel fare quest'anno per la prima volta un corso libero di chimica delle sostanze alimentari, ho avuto occasione di rivedere i metodi od i numerosi saggi proposti per riconoscere alcune sofisticazioni od alterazioni, e laddove tali metodi o saggi mi pareva potessero avere importanza per la diversità dei risultati forniti secondo che si trattasse di sostanze alimentari buone o falsificate, ho avuto spesso occasione anco di ripetere più volte tali metodi o saggi su sostanze genuine o da me appositamente falsificate, per acquistare conoscenza sul loro valore reale, e per sapere fino a qual punto puossi loro prestare fiducia.

Ho l'abitudine, ed è uno degli avvertimenti che spesso faccio ai miei studenti chiamandoli a leggere le primissime pagine del classico trattato d'analisi chimica del Fresenius, di ricercare, per quanto è possibile, nel mio modo d'operare la causa di un risultato che stia in opposizione o che in generale non corrisponda a quante riportano i trattati di cui ci serviamo giornalmente nei laboratorii, trattati che dovrebbero essere la vera espressione di fatti ben provati dall'esperienza. Ciò non pertanto ho dovuto convincermi che succede talvolta d'imbattersi in reazioni, le quali o sono descritte nei trattati senza le condizioni necessarie perchè una ricerca abbia esito felice, o addirittura esse trovansi nei trattati perchè riportativi da giornali dove venne pubblicata una nota preliminare o una nota il cui contenuto non venne poi confermato da altri sperimentatori.

È quanto si osserva, p. es., nel fare delle ricerche chimico-tossicologiche sugli alcaloidi sottoponendoli ai diversi reagenti, al qual proposito alcuni anni or sono, riferendo certe mie esperienze sulla stricnina, brucina, curarina e sul curare, in seno alla Commissione per l'accertamento della prova generica nei reati di veneficio, io dissi che « per ottenere i risultati descritti nei manuali di tossicologia con le diverse sostanze venefiche l'operatore deve met-

tersi in condizioni speciali, le quali non furono finora descritte con la cura richiesta. Il variare della concentrazione delle soluzioni con cui si opera, il variare la natura dell'acido con cui un dato alcaloide viene salificato, p. e., sono cause che influiscono moltissimo sulla natura dei risultati. Parecchi reagenti che , secondo alcuni, sono specifici per certi alcaloidi , non sono talora da annoverarsi neanco tra i reagenti generali, ecc. »

Un fatto simile si riscontra pei saggi sulle sostanze alimentari , ed io ho creduto opportuno qui riunire oggi i risultati di alcune mie prove sui vini e sugli olii, istituite allo scopo di mostrare poi in iscuola reazioni nette agli studenti.

Esame dei vini per le sostanze coloranti.

I processi che sono stati proposti per riconoscere le sostanze coloranti nei vini sono numerosi, e parecchi sono realmente pregevoli e servono benissimo nel riconoscimento d' interi gruppi di sostanze coloranti. Uno dei migliori è certo il processo dato dal Canzeneuve nel 1886 fondato sull'impiego degli ossidi metalli. Con esso si viene a riconosce la natura di un dato colorante derivato dal catrame, tra quelli più comunemente adoperati pei vini, e malgrado il tempo non tanto breve che si richiede a completare una ricerca ed il bisogno di parecchi reattivi che non sono tra quelli ordinarii di laboratorio (idrati di piombo, ferrico, stannoso da recente precipitati, ben lavati ed ancora bagnati contenenti rispettivamente 50, 90, 70 % d'acqua) visto lo scopo che si può raggiungere, io ritengo che sia da preferirsi a qualunque altro.

Non meno importante ho trovato il processo semplice che il prof. Arata pubblicò già nel 1885 negli Annali della Società scientifica Argentina e che recentemente venne tradotto nella Gaz. chimica ital. t. XVII, p. 44. È un processo, come si dice , per tintura, e mediante esso la sostanza colorante (specialmente se diazoderivato) viene prima fissata sulla lana, ed occorrendo poi separata da questa , vien sottoposta ai reattivi speciali per caratterizzarla.

Qualora si voglia semplicemente riconoscere se trattasi in un vino di sostanze coloranti del catrame o di sostanze vegetali il saggio proposto da C. Blarez e G. Deniges (Bul. Soc. chim. XLVI, 148-151 e Berl. Ber. XIX Ref. 718) è quello che io ho trovato soddisfa pienamente allo scopo, e per la sua semplicità è da preferirsi a tanti altri. Tale saggio consiste nel trattare 10 c. c. del

vino da esaminare con 10 gocce di acido acetico concentrato riscaldare a 100° aggiungere al liquido caldo gr. 0,2 di acetato mercurico polverizzato, agitare, lasciar raffreddare rapidamente sotto un getto di acqua, e filtrare: Si ha un filtrato incoloro o leggermente giallognolo nel caso della sostanza colorante naturale del vino, mentre le sostanze coloranti del catrame restano in soluzione e manifestano nel filtrato la loro colorazione. Se la sostanza colorante del catrame fosse in quantità così piccola da produrre leggerissima colorazione nel filtrato, si può avere colorazione più intensa lasciando sgocciolare bene il filtro contenente il precipitato mercurico, e poi facendo passare replicate volte sul filtro stesso un po' di alcole (5-6 c.c.) addizionato di qualche goccia d'acido acetico: quest'alcole si carica mano mano sempre più della sostanza colorante.

Dai saggi che io feci secondo le ora date indicazioni risulta poi, che un vino, il quale contenga dell'indaco pel trattamento con acetato mercurico, dà un filtrato azzurrognolo e un vino colorato con campeggio o con fernambuco dà un filtrato giallo-bruno, mentre dei vini colorati con oricello, amaranto, fitolacca od altri colori d'origine vegetale si comportano quasi come i vini genuini.

Quanto agli altri saggi per le sostanze coloranti dei vini essi hanno in generale dei punti buoni. Come saggio preliminare, per es., per un occhio che sia esercitato non è privo d'interesse il saggio di Girard e Gautier con il *calcare animalizzato* (*craie albuminée*), cioè inzuppato in una soluzione di albumina d'uovo al 10 % e disseccato prima all'aria libera e poi a 100°. Ma in mancanza della *craie* dei francesi, che da noi non è tanto comune come nei dintorni di Parigi, io ho preferito di ritornare ai pani di carbonato di magnesio che il Moulinari aveva proposto senza l'intervento dell'albumina. I pani di magnesia alba delle farmacie si tagliano in pezzi di 7-8 mm. di spessore, s'immergono per 2-3 secondi in una soluzione al 10 % d'albumina di uovo, si disseccano all'aria e poi a stufa a 100°; e quando sono ben secchi si raschiano con un coltello per levare lo strato superficiale giallognolo e per avere una superficie, per quanto è possibile, levigata e si hanno pronti agli assaggi. Se si fa cadere una goccia del vino in esame sopra un pezzo di magnesia albuminata e si osserva la colorazione prodotta tosto che è assorbita la goccia, ed anco dopo pochi minuti di riposo, si trova che i vini naturali danno in generale delle macchie grigio-azzurrastre le quali poi passano al giallo-foglia secca, i vini fucsinati o con vinoline danno macchie rosee-grigiastro o rosee-

giallastre; il vino che contenga indaco dà macchia azzurro-verdastra che in principio può confondersi con quelle di alcuni vini genuini molto ricchi in enocianina, ma che, a preferenza delle macchie date da questi ultimi, è persistentemente verde-azzurrastra specialmente ai bordi; i vini con oricello danno macchie d'un viola-rosso-carico, quelli con amaranto danno un viola-roseo, e macchie violaceo-grigiastre danno anco quelli con campeggio, fernabuco, cocciniglia.

Sull'uso di questa magnesia albuminata è da notare, che dopo l'azione dell'albumina la magnesia alba ha perduto quasi completamente le sue proprietà assorbenti, e conviene, dopo che la si è preparata, sciegliere e conservare in vaso ben chiuso come adatti ai saggi quei pezzi, sui quali fatta cadere una goccia d'acqua dopo qualche secondo la goccia venga assorbita, cioè quelli nei quali resta ancora un po' la proprietà assorbente della magnesia.

Applicando poi il processo all'acqua di barite ed alcole amilico è da osservare, che nel maggior numero di casi l'alcole amilico resta incoloro per la presenza di sole sostanze coloranti vegetali, ma che può talvolta in piccola quantità anco la sostanza colorante del vino genuino essere trasportata dall' alcole che viene per tal modo colorato, ed il riconoscimento in tal caso va fatto nel residuo dell'evaporazione a b. m. riscaldando in una capsula l' alcole amilico separato con un po' d' acqua distillata, la quale viene mano mano addizionata per sostituire quella che si evapora, fino a che tutto l'alcole amilico non si sia volatilizzato.

Nel fare coi diversi vini genuini soli o misti ad altri artificialmente colorati il saggio or ora accennato, il liquido acquoso alcalino è in generale giallo-verdognolo, ma io ho osservato che se la sostanza colorante estranea è il campeggio lo strato acquoso si mantiene quasi incoloro, se è il fernabuco lo strato acquoso resta di un *rosso-vinoso* marcato, se è l'oricello resta un po' *violaceo*, ma in questo caso, se dopo di avere agitato il miscuglio ed aver visto che si separano i due strati l'acquoso violaceo e l'amilico incoloro, si lascia in riposo per qualche ora, il colorito violaceo si accumula mano mano nella parte superiore del liquido acquoso, là dove sta in contatto col liquido amilico.

Intorno ai saggi per le sostanze coloranti dei vini un' ultima cosa mi resta a dire, ed è forse la parte più importante. Attualmente hanno preso dominio tra le sostanze per colorare artificialmente i vini, o dei liquidi che di vino non hanno che il nome, due polveri, di cui una di un marrone-cupo ed una di un verde-

cantaridi, le cosidette *vinoline*, che sono miscugli di più colori dal catrame, miscugli i quali vengono impunemente venduti da alcuni droghieri in Padova, e certamente anco nelle altre città. Sono polveri che vennero introdotte in commercio da circa un triennio, e furono fatte su di esse dei saggi da diversi esperimentatori in Italia, per poterle scoprire nei vini. Tra tutti i saggi proposti io preferisco quello menzionato più sopra all'acetato mercurico, perchè le vinoline, più che la fucsina, restano in soluzione dando al liquido una colorazione marcatissima anco per dosi di 2 mgr. per litro.

Intorno a queste polveri in una sua nota da me presentata all'Istituto Veneto di Scienze, Lettere ed Arti il sig. Luigi Zambelli, chimico municipale in Padova disse che le due vinoline non sono sensensibili alla reazione col nitrito potassico da lui proposta pel riconoscimento della fucsina nei vini. Io ho visto però che una di tali vinoline, quella di color verde, sebbene in modo poco marcato quando è in piccolissima quantità, manifesta la detta reazione.

Una di tali sostanze, la vinolina marrone, verso la fine di marzo mi fu portata da un signore di Padova, perchè io rispondessi a lui se quella polvere venduta per colorare vini genuini od artificiali, e da adoperarsi alla dose di grammi 12 per ogni ettolitro, potesse o no essere nociva. Dall' analisi qualitativa che io istituii risultò che la sostanza era costituita da almeno due materie coloranti derivate dal catrame, di cui una si scioglieva in rosso, l'altra (la massima parte) in azzurro nell'acido solforico concentrato, che conteneva inoltre delle sostanze minerali in dose di circa il 40 % del suo peso, e che di tali sostanze minerali una buona porzione era costituita da cloruro sodico, ma vi erano poi in certa quantità ferro, calcio, alluminio, magnesio (piccolissima quantità), acido fosforico (poco) e quel che più importa dell'arsenico in *dose rilevante*.

La ricerca dell' arsenico in tali casi è abbastanza facile se si ha a disposizione dell' acido cloridrico puro *che ne sia esente*, e del cloruro ferroso *puro*. Basta distillare in una storta non tubulata unita a refrigerante ed in presenza di eccesso di cloruro ferroso il miscuglio che si ha facendo macerare nella stessa storta con eccesso di acido cloridrico forte la sostanza in esame (se si tratta di vino conviene prima alcalinizzarne uno o due litri ed evaporare a b. m. fino a piccolo volume). Il distillato che contiene cloruro d'arsenico nel caso di presenza di composti arsenicali, vien precipitato con gas solfidrico ben lavato, ed il solfuro avuto, raccolto

su piccolo filtro, sciolto in poche gocce d'ammoniaca, portato a secco su capsulina di porcellana a b. m., attaccato con qualche goccia di acido nitrico puro, evaporato poi a b. m. fino a secchezza dà un residuo che serve alla constatazione di tutte le reazioni dell'acido arsenico (od arsenioso se l' acido nitrico non ossidò completamente).

Il processo lascia scoprire quantità d'arsenico anco molto piccole, e nel caso dell'analisi della vinolina marrone, io ho trovato, come dissi, che l' arsenico era in quantità rilevante. Questo fatto è di molta importanza perchè noi abbiamo che mentre in Padova una Circolare Prefettizia dà campo all'Autorità Municipale di sequestrare i vini contenenti fucsina (e naturalmente non è perchè la fucsina sia per sè stessa nociva che fu presa tale misura, ma perchè si tratta per lo più di fucsine arsenicali) sono lasciati smerciare senz'alcun ostacolo i vini che contengono le vinoline, nelle quali la fucsina entra punto o poco, e le vinoline stesse vengono vendute come *polveri per vin piccolo* senza che alcuno se ne preoccupi, probabilmente perchè, per quanto mi costa, nessuno disse fin qui in modo certo che le vinoline sono o possono essere fortemente arsenicali. E tengo a dire *fortemente* arsenicali, perchè senza che io abbia fatto delle pesate sul residuo d' acido arsenico avuto nell'analisi della vinolina, credo di non andar molto lontano dal vero dicendo che *anco non spingendo la ricerca fino a raccogliere tutto l'arsenico*, avrò ottenuto da gr. 4 di materia colorante almeno centigr. dieci di composto arsenicale. Ora se grammi 12 di materia colorante vengono addizionati ad un ettol. di vino, il che corrisponde a gr. 0,12 di materia colorante per litro, si può calcolare che in un litro di vino ci sia da gr. 0,002 a gr. 0,003 di acido arsenico, e mi par che basti. Una conclusione che dedurrei da questi dati si è, che non mi pare vadano tanto cauti coloro che appo i tribunali si fan difensori dei falsificatori di vino asserendo che, visto il potere colorante della fucsina, un vino fucsinato non possa ritenersi come venefico anco quando la fucsina adoperata sia stata arsenicale, mentre poi in commercio esistono ancora fucsine che sono molto più arsenicali delle vinoline.

Esame degli olii.

Non meno importanti che le prove sui vini debbono ritenersi quelle che s'istituiscono per gli olii.

Ho fatto anco per questi una rivista generale dei principali processi adoperati per scoprire le falsificazioni degli olii, ed ho do-

vuto convincermi che dei metodi di ricerca ritenuti o proclamati eccellenti non lo sono per vero, che alcuni processi meritano più credito di quello che forse non hanno, e che per certe reazioni occorre di dare un maggior numero di dettagli nelle condizioni per operare con buon esito.

Farò un cenno rapido di quanto osservai.

È detto nei libri che si occupano degli olii in modo speciale, che il processo Maumené, col quale gli olii vengono riconosciuti fondandosi sull'elevazione di temperatura che si manifesta quando si mescola l'olio in esame con l'acido solforico a 66° B., si mette in pratica mescolando 50 grammi d' olio con 10 c. c. di acido o, secondo le modificazioni del Fehling, mescolando 15 grammi d'olio con 5 grammi d'acido. Taluno scrisse nel 1.° caso *grammi* anco per l'acido invece di centim. cubici, e credo sia questa una delle cause dei risultati discordanti avuti dai diversi autori che han provato il processo Maumené. Dalle prove che io ho fatto risulta, che per avere risultati concordanti con quelli dati dal Maumenè bisogna impiegare o 50 gr. d'olio e 10 c. c. d'acido od anco 55. c. c. d'olio e 10 c. c. d'acido per esprimere tutto in centim. cubici, o 1 p. d'acido e 4 p. di olio sempre in peso, come prescrivono Fehling, Faisst e Knauss, ma in quest'ultimo caso le elevazioni di temperatura sono un poco al di sotto di quelli dati dal Maumené.

È detto ancora che uno dei saggi che possono servire per l'esame degli olii consiste nel trattare con precauzione l'olio con acido nitrico rosso fumante: si osserverebbero tra i due liquidi soprapposti delle zone di diverso colore o di diverso spessore secondo la diversa natura degli olii. Ebbene, per grande che sia la precauzione nel versare l'olio sull'acido, pochi secondi dopo che il contatto dei liquidi è avvenuto, nasce una tale viva reazione con energico svolgimento gasoso che non si ha campo di vedere zone colorate negli strati di separazione. Si tratta dunque di una reazione che non va.

È detto, che agitando un olio con una soluzione al 2 % di zucchero di canna nell' acido cloridrico concentrato si sviluppa, dopo 15 a 45 minuti, una colorazione rosea che va fino all' ametista-rosso intenso se si tratta di olio di sesamo o di olii che ne contengano. La reazione è caratteristica ed avviene, ma difficilmente la colorazione giunge a mostrarsi intensa, e per facilitarla bisogna riscaldare debolmente, o, come ho trovato meglio, bisogna adoperare una soluzione saccaro-cloridrica che sia preparata da uno a due giorni: in tali condizioni il reagente solo ha acquistano una

lieve colorazione giallognola, ma se lo si adopera con l'olio in esame e se v'è in questo la presenza d' olio di sesamo, il colorito si sviluppa in pochissimi minuti agitando fortemente e senza riscaldare.

È data qualche fiducia alla colorazione che si sviluppa tosto o dopo agitazione aggiungendo una goccia o due d' acido solforico concentrato a 5-10 gocce d'olio in esame. In tali condizioni, secondo me, è caratteristica per l' olio di sesamo la colorazione che, specialmente dopo aver fatto la mescolanza, si sviluppa ai bordi del saggio: è una colorazione violaceo-rossa speciale che gli altri olii ordinarii non presentano.

Come speciale per l'olio di cotone è data la reazione del Bechi fondata sulla riduzione che l' olio di cotone eserciterebbe sulla soluzione alcolico-eterea di nitrato d' argento in presenza d'una soluzione alcolico-amilica d' olio di colza (in vero non trovo la ragione di unire un olio all'alcole amilico, e tanto meno trattandosi dell'olio di colza). Tale reazione sostenuta dal Bechi come specifica per l'olio di cotone non è stata trovata tale dal chiar. prof. Bizio, e per chi conosce la scrupolosità di quest'ultimo esimio chimico non può esistere dubbio sui risultati che il prof. Bizio fornì. Ciò non pertanto sursero delle discussioni, e mentre anco il prof. Gabba fu uniforme a quanto aveva concluso il Bizio, una Commissione speciale in Firenze proclamava solo e vittorioso il processo Bechi pel riconoscimento dell'olio di cotone nell'olio d'oliva, specialmente quando, come deve credersi si fa in commercio, il 1.° olio è mescolato al 2.° in dose del 15 a 20 %.

La fiducia che ho sempre avuto sull'esattezza dei risultati che il prof. Bizio fornisce con le sue ricerche, non mi lasciò mai dubbio sul comportamento vero che avrebbe dovuto presentare la soluzione alcolico-eterea di nitrato d' argento con gli olii di oliva e di cotone. Tuttavia feci dei saggi per mostrarli agli studenti nelle mie lezioni. I risultati di tali saggi, che ripetei più volte operando secondo le prescrizioni del Bechi, furono i seguenti:

Due *olii genuini d'oliva* e di 1.ª qualità con la soluzione di nitrato d'argento fornirono imbrunimento debole dopo 15-20 minuti di riscaldamento a b. m.

Un olio di cotone misto agli olii precedenti e saggiato nello stesso modo produsse un imbrunimento un poco più marcato.

Un altro olio di oliva di 1.ª qualità non mostrò quasi imbrunimento.

Un olio d'oliva di 2.ª qualità *ma genuino* mostrò imbrunimento marcato.

Finalmente un altro olio di cotone da solo sottoposto al saggio si comportò quasi come i primi due olii genuini d'oliva.

Non vi ha bisogno di commenti. Mi pare che siano dei casi simili a quelli toccati al prof. Bizio, e dai detti risultati io avrei dedotto o che i primi due olii genuini d'oliva dovevano essere impuri d'un po' d'olio di cotone, o che l'olio di cotone dell'ultimo saggio non doveva essere che dell' olio d' oliva. Nel caso poi dell'olio 2.ª qualità io avrei dedotto di trattarsi d'olio di cotone. In ogni modo sarei sempre caduto in errore.

Ho ripetuto molte volte il processo Massie , secondo il quale gli olii successivamente subiscono l' azione di acido nitrico di p. sp. 1,40 e poi del nitrato mercuroso, e da quanto sempre osservai seguendo minutissimamente le prescrizioni del Massie, io credo di poter conchiudere che tale processo serve bene e fa riconoscere quasi senza dubbio l'olio di cotone nell'olio di oliva anco a dose minore del 15-20 $^0/_0$.

Il processo poi , che io non ho messo in pratica finora , ma che mi pare debba realmente dare buon esito pel principio scientifico sul quale esso si fonda, è quello di Hùbl. I risultati avuti dall'Hùbl, dal Moore, dall'Allèn, dall'Herz e nell'agosto dell'anno passato dal mio amico prof. Oglialoro in un'importante perizia eseguita a Napoli, mi pare non lasciano più dubbio che il processo Hùbl, o come viene messo in pratica attualmente, o con qualche miglioramento, debba poter servire non solo a caratterizzare i diversi olii, ma a riconoscere i costituenti di certi miscugli se fatti in quei dati rapporti come per frode si usa in commercio.

Dall' Istituto chimico-farmaceutico della R. Università di Padova il 7 maggio 1887.

Studio chimico dell'aristolochia serpentaria:

nota preliminare del Dr. M. SPICA (1).

La serpentaria è una pianta erbacea, perenne, rampicante, che cresce nell'America e principalmente nelle parti meridionali degli Stati Uniti, nei luoghi montuosi della Carolina e della Virginia. Venne introdotta in Europa nel XVII secolo e se ne usa in farmacia ed in medicina il rizoma secco con le radici come dotate di proprietà stimolanti, come sudorifero, come febbrifugo, ecc. sotto forma di polvere, d'infuso, di tintura alcolica, di estratto acquoso.

I sintomi che produce la serpentaria, secondo Jörg, sono meno intensi di quelli che produce la canfora, e la sua azione si può comparare a quella delle essenze di terebentina e di valeriana.

Sotto il punto di vista chimico si occuparono della radice di aristolochia serpentaria primieramente il Bucholz (2) e lo Chevallier (3). Il primo vi trovò 0.5 % di olio volatile; 2,85 di resina molle, giallo-verdastra; 1,70 di estrattivo; 18,10 di estrattivo analogo alla gomma; 62,4 di fibra legnosa; 14,3 di acqua; il secondo vi riscontrò, senza dosarli, i seguenti costituenti: olio volatile d'odore della radice, resina dura, estratto giallo, acre, amaro, solubile in acqua ed in alcole che disse *aristolochina*, gomma, amido, albumina vegetale, acidi malico e fosforico saturati in parte con la potassa e con la calce, legnoso, ferro e silice.

In seguito il Peschier (4) ed il Grassmann (5) fecero sulla radice di aristolochia anco alcune esperienze ma i risultati da loro ottenuti non differiscono gran cosa da quelli di Bucholz e di Chevallier.

La dose di olio volatile, che il Grassmann ottenne, fu di gr. 1,5 partendo da kgr. 7,500 di polvere di serpentaria.

(1) Dagli Atti del R. Istituto Veneto di Sc. Let. ed arti.
(2) Berl. Jahrb, 1807, p. 129.
(3) Journ. de Pharm., decemb. 1820.
(4) Buchner's Repert, serie I, t. XXVI, p. 165, 1827.
(5) Buchner's Repert, serie I, t. XXXV, p. 463, 1830.

Come si vede lo studio chimico della radice di serpentaria non è nemmeno abbozzato e fu per venire a qualche cosa di definito e determinarne se mai fosse stato possibile i veri principii attivi che volli intraprendere alcune esperienze su questa pianta.

Non essendo che appena cominciato il mio lavoro, non farò pel momento che un riassunto sommario dei risultati avuti studiando l'olio essenziale, riserbandomi in seguito a pubblicare per esteso tutto quanto riguarda i diversi costituenti.

Dentro apparecchi a spostamento sottoposi la radice di serpentaria grossolanamente polverizzata successivamente all'azione di etere ordinario, poi di alcole, indi di acqua a freddo e poi di acqua a caldo.

Evaporando con cautela i diversi solventi ottenni 1.° un estratto etereo; 2.° un estratto alcolico; 3.° un estratto acquoso per macerazione; 4.° un estratto acquoso per decozione. Il residuo della radice spossata coi solventi menzionati fu pel momento lasciato da parte pronto ad ulteriori ricerche.

Le esperienze, di cui qui darò i risultati, si limitano all' *estratto etereo*.

Quest' estratto, che era liquido, sciropposo, giallo-verdastro, d'odore aromatico, fu sottoposto alla distillazione in una corrente di vapor d' acqua. Per tal modo rimase indietro una resina rosso-bruna vischiosa, d'odore terebentaceo in seno ad un liquido lattiginoso dotato di proprietà acide, e passò nel distillato un olio più leggero dell'acqua giallo-verdastro, avente un odore un po' canforeo ed un po' valerianico con qualche cosa che rammentava l'odore d' essenza di cedro. La quantità d' olio ricavato giunse a 1,20-1,25 % del peso della radice, cioè molto di più di quanto trovarono Bucholz e Grassmann.

Quest'olio venne trattato ripetute volte con soluzione di potassa caustica al 20 % onde eliminarne qualche parte fenolica od acida che potesse contenere: ed infatti la potassa ne asportò una piccola quantità d'un acido che è probabilmente identico a quello rimasto indietro con la resina durante la distillazione col vapor d'acqua.

Dopo il trattamento con potassa l' olio fu lavato con acqua, asciugato su cloruro di calcio e distillato frazionatamente. Passò in massima parte tra 200 e 300°, ed essendo stato raccolto il distillato per frazioni di 10 in 10° osservai che le porzioni bollenti tra 220 e 250° in parte cristallizzavano col riposo. Per tale ragione furono riunite tutte le porzioni e furono sottoposte a raffreddamento con neve e sale, e poichè con ciò una buona porzione di sostanza

cristallizzò, raccolsi su piccolo filtro la parte cristallina e feci separare, per quanto era possibile, la parte oliosa operando alla pompa.

Lo stearoptene così separato per la maggior parte, venne depurato per compressione tra carta e cristallizzazione dall'etere. Esso si riscontra principalmente nelle porzioni d'olio bollenti a 232-238°, ha odore aromatico canforeo, si scioglie nell'alcole, nel miscuglio d'alcole ed acqua, nell' etere di petrolio; e dalle soluzioni eteree od alcolico-acquose cristallizza in tavolette esagonali, fonde a 196-198°, sublima parzialmente ancora prima della fusione e bolle verso 210°. Questa sostanza, com'ebbi occasione d'osservare per la gentilezza usatami dall'illustre prof. Righi, in soluzione alcoolica molto diluita, devia debolmente a destra il piano della luce polarizzata. All'analisi fornì i seguenti risultati.

Gr. 0,357 di sostanza disseccata nel vuoto sull'acido solforico diedero gr. 1,020 di anidride carbonica e gr. 0,389 di acqua; cioè in 100 parti:

Carbonio 77,92
Idrogeno 12,10.

Questi risultati ed i caratteri di sopra menzionati non lasciano più dubbio che qui si tratti del borneol ordinario che fonde a 198°, bolle a 212° e richiede per la sua formola $C_{10}H_{18}O$:

Carbonio 77,92
Idrogeno 11,68 $^0/_0$.

L'eleoptene dopo la separazione dello stearoptene venne ridistillato più volte. Osservai che la temperatura d'ebollizione era molto variabile e che la frazione più abbondante bolliva a 242-46°.

Il suo odore era valerianico nelle porzioni bollenti a più bassa temperatura e diventava canforeo nelle porzioni più alto-bollenti.

Della porzione bollente a 243-44° determinai il peso specifico che trovai corrispondenti a 0,8460 alla temperatura 22°,5 rispetto all'acqua presa alla stessa temperatura.

Della stessa porzione feci anco alcune combustioni che mi diedero in media per 100 parti di sostanza:

Carbonio 82,58
Idrogeno 13,24.

Risultati i quali si concorderebbero con la formola $C_{26}H_{50}O$ che richiederebbe.

Carbonio 82,53
Idrogeno 13,22.

Siccome però tale formola mi parve poco probabile, e d'altra parte alcune combustioni fatte con porzioni d'olio bollenti a temperature più elevate e più basse di 244° mi fecero sospettare che dovesse trattarsi di miscugli, così riunii le diverse porzioni d'eleoptene e le posi a ricadere per due giorni sul sodio. Una gran parte di olio imbrunì reagendo col metallo, e quando il sodio rimase in eccesso, solo una piccola porzione d'olio potè essere distillato. Dopo una nuova rettificazione della porzione distillata ebbi solo poche goccie di liquido al disotto di 235° una piccola porzione da 235 a 245° e poi tre porzioni relativamente abbondanti che passarono rispettivamente a 245-248°, 248-250°' 250-255°, 255-260°.

Feci una combustione della porzione 248-250° che era la più abbondante, ed ebbi i seguenti risultati:

Gr. 0,334 di sostanza fornirono gr. 1,059 di anidride carbonica e grammi 0,341 di acqua. Cioè in 100 parti:

Carbonio 86,47
Idrogeno 11,34.

Questi risultati, che condurrebbero ad una formola poco razionale, dimostrano a mio credere come si tratti ancora di miscugli. Io tendo ad ammettere che qui si tratti di idrocarburi terpenici o di cimene a cui si trova mescolato un po' del borneol.

Nel continuare questo lavoro per gli altri costituenti , spero di potere avere a mia disposizione del nuovo olio per potere decidere se veramente il solo eleoptene è o no un idrocarburo. L'eterificazione del borneol sarà forse il miglior modo di separare l'eleoptene se questo è realmente un idrocarburo.

Padova, Istituto chimico-farmaceutico della R. Università, luglio 1887.

Analisi delle acque che alimentano i pozzi della città di Oderzo;

di MATTEO SPICA E GREGORIO HALAGIAN (1).

L' importanza, che un'acqua buona ha nella alimentazione e nelle condizioni igieniche di una città, ha fatto sì che negli ultimi tempi diverse amministrazioni comunali, probabilmente spinte da sollecitazioni benintese da parte del Governo, si sono preoccupate per conoscere se le acque, di cui si servono ordinariamente, sono o no potabili. E in questo Istituto chimico-farmaceutico durante questo anno scolastico furono frequenti le richieste d' analisi di acque.

Una delle più importanti deve ritenersi quella che fece il Municipio di Oderzo per tre acque che vennero spedite durante il dicembre scorso, e che erano contenute in grandi recipienti di vetro contrassegnati con le scritte, *Monticano*, *Lia*, *Navisego*.

Tali nomi erano relativi ai torrenti dai quali le acque erano attinte. Infatti da una lettera che il Direttore di questo Istituto ricevette da parte di quel Municipio si rilevano le seguenti notizie:

« Il fiume-torrente *Monticano*, che ha la sua origine al di sopra « di Conegliano, corre fra terreni argillosi, mentre il suo letto è co- « perto di ghiaia e di sabbia. Attraversato il territorio di Oderzo e « quello di Gorgo si unisce al Livenza in Motta. »

« Il fiume *Lia* ha la sorgente in S. Polo di Piave , attraversa « terreni per la massima parte argillosi, e, dopo percorso parte del « territorio di Oderzo, si getta nel Mònticano. »

« Il fiumicello *Navisego* sbocca dal fiume *Lia* in Oderzo, attra- « versa la città diviso in più rami, e corre fra terreni ugualmente « per la massima parte argillosi dirigendosi poi verso i Comuni di « Piavon, Chiarano, ecc.. »

Da quella lettera si rilevano alcuni dati relativamente alla temperatura delle acque nei luoghi dove esse vennero attinte, ma tali dati sono di nessùna importanza visto che si tratta di acque di fiumi prese in piena corrente. Risulta inoltre da quella stessa let-

(1) Dagli Atti del R. Istituto Veneto di Sc. Lett. ed Arti.

tera, che le acque dei tre fiumi alimentano i pozzi privati e pubblici di Oderzo.

Affidata a noi l'analisi delle menzionate tre acque, diamo, in quanto segue, i risultati delle nostre indagini per mostrare che in Oderzo si hanno acque buonissime quali in poche città s'incontrano.

L'analisi qualitativa venne fatta per quei costituenti che avrebbero potuto compromettere la potabilità delle acque, e cioè per la presenza di nitriti, nitrati, fosfati, gas solfidrico o solfuri, ammoniaca o composti ammonici , metalli pesanti , sostanze organiche. L'analisi quantitativa per quelli tra questi costituenti, che furono rinvenuti in quantità dosabile , e di più pei costituenti normali delle acque onde vedere se la loro dose oltrepassasse i limiti dati perchè un'acqua sia ritenuta potabile.

Non abbiamo creduto necessario di determinare i gas disciolti trattandosi di acque di fiumi che sono sempre sotto l' influenza dei gas atmosferici che quindi si saturano di questi.

Per l' acido carbonico abbiamo determinato quello libero e quello semicombinato seguendo il metodo di Pettenkoffer ed usando una soluzione titolata di acqua di barite il cui eccesso veniva determinato mediante una soluzione titolata di acido ossalico. L'acido carbonico totale fu determinato nel precipitato di carbonati , solfati, ecc. che l'acqua di barite aveva fatto mettendo in pratica il processo di Pettenkofer. E a tal uopo furono trasformati i carbonati in cloruri e fu determinato in questi il cloro (equivalente al CO_2) per mezzo di una soluzione titolata di nitrato argentico.

Per la ricerca dell'acido nitroso fu messa in pratica direttamente sull' acqua la reazione sensibilissima di Griess fondata sul modo d' agire dell' acido solfanilico in presenza di acido solforico purissimo, e della soluzione di solfato di α-naftilammina, reazione che fa riconoscere fino 1 p. di azoto allo stato d' acido nitroso in 1.000.000.000 p. di acqua mediante una colorazione rosea o rosso-rosea.

Per la ricerca dell'acido nitrico e dei nitrati, siccome l'acido nitroso non fu rinvenuto che in traccie esilissime nelle sola acqua di Navisego, servì la stessa reazione di Griess dopo d' aver fatto agire sull' acqua l' idrogeno nascente (da zinco ed acido solforico) onde ridurre i nitrati in nitriti.

Per l' ammoniaca si fece la ricerca precipitando l' acqua con soda caustica e carbonato sodico, decantando il liquido limpido dal precipitato, e saggiandolo col reagente di Nessler, il quale permette di riconoscere 1 p. di ammoniaca libera o combinata in 20.000.000 p. d'acqua.

La ricerca dei fosfati fu fatta sul residuo dell'evaporazione di circa 5 litri d'acqua, sciogliendolo nella minor quantità possibile di acqua acidulata d'acido nitrico e trattando la soluzione con eccesso di soluzione nitrica di molibdato ammonico, secondo le norme richieste per l'uso di questo reattivo.

Egualmente sul residuo dell' evaporazione di parecchi litri d'acqua fu fatta la ricerca dei metalli pesanti con gli ordinarii metodi d'analisi.

Il nitroprussiato sodico ci servì per la ricerca dei solfuri.

Per le sostanze organiche fu fatta la ricerca saggiando le acque con soluzione idroalcolica di tannino secondo il consiglio di Hager; ed il dosamento di esse fu eseguito secondo il processo di Schulze, ossidandole cioè con permanganato potassico in soluzione alcalina, e calcolando l'ossigeno richiesto, o la loro quantità approssimata secondo i dati di Wood e Kubel.

La determinazione del cloro fu fatta seguendo il processo volumetrico di Volhard, che ci diede sempre risultati esattissimi, cioè dosandolo mediante una soluzione titolata di nitrato argentico, il cui eccesso viene determinato con una soluzione titolata di tiocianato ammonico.

La determinazione dell'acido solforico fu fatta per pesata, precipitandolo nell' acqua concentrata in presenza di acido cloridrico, come solfato baritico.

La determinazione della silice fu fatta riprendendo con acido cloridrico il residuo dell' evaporazione di due litri d' acqua e poi lavando, calcinando e pesando la parte rimasta indisciolta.

Gli ossidi di ferro ed alluminio per la loro piccola quantità vennero determinati insieme nel filtrato avuto per la determinanzione della silice, precipitandoli con cloruro ammonico ed ammoniaca.

La determinazione della calce e quella della magnesia vennero fatte successivamente nel liquido filtrato dopo la separazione del ferro e dell' alluminio, precipitando la calce come ossalato, e la magnesia come fosfato ammonico magnesiaco, e pesando la 1.° come carbonato e l'ultima come pirofosfato di magnesia.

Il potassio ed il sodio non furono determinati perchè si trovano in quantità piccole.

Il residuo totale, ogni volta ottenuto da almeno un litro di liquido, fu pesato sempre quando il peso diventava costante per disseccamento a 120°.

L'esame biologico delle acque non fu fatto, perchè esso, nelle

condizioni attuali delle nostre conoscenze, non può dare all'igienista maggiori cognizioni sulla potabilità di un'acqua di quello che forniscono i dati sulla quantità di materie organiche, le quali talvolta danno un indizio d'inquinamento più sicuro che non sia il numero di bacterii contenuti in un'acqua. Nel caso delle nostre acque poi il fare l'esame biologico poteva avere poco valore, perchè noi avevamo a disposizione acque il fiume ed acque che erano state attinte parecchi giorni prima di pervenirci.

In quanto segue sono dati i caratteri fisici delle acque analizzate e nel quadro poi sono riuniti i dati analitici ottenuti, pei quali è da tener presente che ognuno di essi rappresenta la media di almeno due determinazioni tra di loro sufficientemente concordanti.

Caratteri delle acque e risultati analitici.

Le acque erano limpide o con un sedimento piccolissimo, senza odore, di sapore fresco e non molle, nè salino, nè amarognolo, nè astringente. Nella sola acqua Monticano si osservò il fatto che dopo un paio di mesi dall'epoca in cui essa giunge in laboratorio si svilupparono delle alghe verdi.

Il colorito osservato per un'altezza di 55 cent. era leggerissimamente giallognolo in tutte tre le acque; ma meno marcato nelle acque Lia e Navisego che erano di colore quasi eguale tra di loro. Anco per riscaldamento queste acque non manifestarono odore. Tali caratteri sono in generale comuni a quelle di una buona acqua potabile.

Alla prova di Hager menzionata di sopra tutte tre le acque in analisi, si comportarono come buone potabili perchè con la soluzione idro-alcoolica di tannino esse rimasero limpidissime non solo per 5-6 ore, ma per più giorni.

Anco i dati sulla durezza totale e permanente furono corrispondenti a quelli delle buone acque potabili.

La reazione che mostravano le acque alla carta di tornasole era neutra se esaminata colla fenolftaleina e leggerissimamente alcalina al tornasole.

Nomi dei costituenti	Monticano	Lia	Navisego	Limiti di tolleranza per le buone acque potabili
Residuo totale a 120°	gr. 0,310 da 1 litro	gr. 0,287 da 1 litro	gr. 0,289 da 1 litro	gr. 0,5 da 1 litro
Cloro	» 0,00797 »	» 0,00206 »	» 0,00197 »	» 0,002—0,008 »
Anidride solforica (SO_3)	» 0,02782 »	» 0,04703 »	» 0,04446 »	» 0,002—0,09 »
Silice (SiO_2)	» 0,00100 »	» 0,00425 »	» 0,00280 »	» 0,030— »
Ossidi ferrico ed alluminico	» 0,00150 »	» 0,00125 »	» 0,00300 »	—
Ossido di calcio (CaO)	» 0,08888 »	» 0,09188 »	» 0,09632 »	» 0,145 »
Ossido di magnesio (MgO)	» 0,06036 »	» 0,03081 »	» 0,03099 »	» 0,055 »
Acido nitroso	—	—	traccie piccolissime	traccie
Acido nitrico	traccie piccolissime	traccie piccolissime	» sensibili	» 0,004 »
Ammoniaca	—	—	—	» 0,0005 »
Solfuri	—	—	—	—
Acido fosforico	—	—	—	—
Metalli pesanti	—	—	—	—
Sostenze organ. calcolate secondo Wood e Kubel	» 0,02136 »	» 0,01583 »	» 0,01939 »	» 0,01—0,05 »
Ossigeno necessario per ossidarle col $MnKO_4$	» 0,00108 »	» 0,00080 »	» 0,00098 »	» 0,0005—0,0025 »
Anidride carbonica totale	» 0,20640 »	» 0,16800 »	» 0,17500 »	—
— libera e semicombinata	» 0,10040 »	» 0,0841 »	» 0,0853 »	—
Durezza totale	24° francesi	23 5 francesi	27 francesi	30° francesi
— permanente	12° »	12°,5 »	13° »	—
Alcali	quantità molto piccole non determin.	quantità molto piccole non determin.	idem	—

Volendo combinare i costituenti riportati nella tabella precedente, in uno dei modi possibili, per dare un' idea dei composti salini che le acque analizzate contengono, si può ammettere che il poco cloro contenuto vi si trovi combinato con sodio, che l' acido solforico sia completamente combinato col calcio, che il resto di calcio si trovi sotto forma di combinazione dell 'acido carbonico e che anco sotto forma di carbonato sia impegnato il magnesio. Allora si ottengono i seguenti risultati (1).

Costituenti	Monticano	Lia	Navisego
$NaCl$	gr. 0,013130	gr. 0,003390	gr. 0,003240
$CaSO_4$	» 0,047294	» 0,079951	» 0,075582
$CaCO_3$	» 0,141797	» 0,105730	» 0,116429
$MgCO_3$	» 0,075676	» 0,064701	» 0,065079
SiO_2	» 0,001000	» 0,004250	» 0,002800
Fe_2O_3 ed Al_2O_3	» 0,001500	» 0,001250	» 0,003000
Sostanze organiche	» 0,021360	» 0,015830	» 0,019390
	gr. 0,301757	gr. 0,27102	gr. 0,285520

Dal fin qui esposto e mettendo in relazione i risultati delle analisi fatte con le quantità limiti che vengono date pei diversi costituenti dai più autorevoli igienisti (Vedi tabella, quinta colonna) possiamo essere autorizzati a venire alle seguenti conclusioni:

Le tre acque analizzate sono potabili ed appartengono al gruppo delle acque buonissime. L'assenza di ammoniaca ed acido fosforico in tutte le acque, l'assenza di nitriti nelle acque Monticano e Lia, mentre l'acqua Navisego ne contiene traccie piccolissime, la presenza di sole traccie esilissime di nitrati nelle due prime e traccie un po' più sentite, ma sempre piccole, nella terza, nonchè la piccolissima quantità di cloro in tutte tre le acque, sono tali condizioni da fare ammettere che con tutta la probabilità le sostanze organiche contenute, le quali del resto sono nei limiti delle buone acque potabili, sieno essenzialmente di origine vegetale.

Si deduce inoltre dalle stesse condizioni sopra menzionate che le traccie piccolissime di nitriti e quelle di nitrati dell'acqua Na-

(1) Tali risultati non hanno valore assoluto, perchè, secondo il criterio che si segue nel calcolare le possibili combinazioni, si può arrivare a risultati calcolati diversi partendo dagli stessi dati diretti forniti dall'analisi. Questi ultimi, accompagnati dalle indicazioni sui processi seguiti per ottenerli, sono i soli che abbiano un vero valore in ogni tempo

visego provengono da una leggerissima inquinazione in causa dell'avere prossime abitazioni.

Pertanto, pur essendo acque potabilissime le tre analizzate, crediamo poter dire che sono preferibili alla Navisego, la Lia e la Monticano, e che tra queste due ultime la Lia è preferibile alla Monticano per avere una dose minore di sostanze disciolte e di sostanze organiche, ed un rapporto tra calce e magnesia che sta molto prossimo al 3 : 1 richiesto nelle buonissime acque potabili.

È naturale però che, trattandosi di acque di fiumi, se per poco si attinge l' acqua in luoghi che sono disposti più lontani dalla sorgente di quello che sieno contrade abitate prossime al corso, ovvero se si considera l' acqua presa da pozzi nei quali essa pervenne dopo essersi infiltrata per terreni più o meno inquinati, le quantità e la natura delle sostanze organiche possono variare ed influire rimarchevolmente e dannosamente sulla buona potabilità delle acque da noi analizzate. Una conferma di ciò si trova, secondo noi, nel fatto che, per quanto l'acqua Navisego sia anco potabilissima, essa non raggiunge le condizioni di potabilità dell'acqua Lia da cui deriva, e ciò forse perchè, come rilevasi dalle notizie trascritte in principio della presente nota il fiumicello Navisego sbocca dal fiume Lia in Oderzo, attraversa la città, ecc. e nell'avvicinarsi alle abitazioni si ha un aumento (veramente piccolo in questo caso) nella dose delle sostanze organiche e nella quantità dei prodotti azotati.

Padova, laboratorio di chimica farmaceutica della R. Università, luglio 1887.

AVVISO DI CONCORSO

L'Accademia delle Scienze Fisiche e Matematiche di Napoli conferirà un premio di lire cinquecento all' Autore Italiano della migliore memoria di Chimica.

CONDIZIONI

1.ª Le memorie dovranno essere presentate al Segretario dell'Accademia non più tardi del mese di Marzo 1888 corredate con i saggi delle sostanze descritte.

2.ª Esse non debbono portare il nome dell'Autore, e debbono essere distinte con un motto il quale dovrà trovarsi ripetuto sopra una scheda suggellata che conterrà il nome dell'Autore.

3.ª La memoria premiata sarà pubblicata negli Atti per intero o per sunto, e l'autore ne avrà cento copie.

4.ª Tutte le memorie inviate pel concorso si conserveranno nell'Archivio dell'Accademia, e soltanto si permetterà di estrarne copia a coloro che le hanno presentate.

Napoli, gennaro 1887.

ANNO XVII, 1887. FASCICOLO VI E VII.

GAZZETTA CHIMICA

ITALIANA

INDICE

PALERMO
UFF. TIPOGRAFICO DI MICHELE AMENTA
Via V. Emm. Palazzo Colonna, N. 431
1887

Pubblicato il 12 novembre 1887

Sull'anagyris foetida

del. Prof. NICOLA REALE (1)

L' a. ha trattato i semi dell'*anagyris foetida* nel modo seguente.

Ha riempito un grande apparecchio da spostamento di semi polverizzati e quivi li ha esaurito con etere ordinario a 60° già lavato e ridistillato sulla calce. Dopo questo primo trattamento ne istitui un secondo identico al primo, per mezzo dell' alcool a 95°, anche esso completamente rettificato, ed infine trattò il residuo con acqua.

Dal liquido etereo potè separare un olio grasso e due sostanze resinose, nonchè una sostanza giallo-cedrina carica, che non ha ancora esaminata, ma che pare sia un glucoside.

Dalla soluzione alcoolica ha ottenuto oltre ad una materia colorante gialla, glucosio e saccarosio, una sostanza azotata reagente affermativamente con tutt'i reattivi generali degli alcaloidi, salificabile dagli acidi, separabile da questi sali per mezzo degli alcali, delle terre alcaline e della magnesia; atta a ripristinare la laccamuffa, a colorire in violaceo l'ematossilina, ed in violetto le soluzioni di fenolftaleina; formante col cloruro di oro un composto doppio, solubile nell'acqua e nell'alcool, e col tetracloruro di platino un composto insolubile nell' acqua, ed inalterabile all' aria. Notasi questo fatto perchè l'alcaloide libero che l'a. ha chiamato *anagirina*, come pure tutt'i sali ottenuti da essa (solfato, cloridrato, azotato, ossalato, citrato, tartrato ed acetato), sono tutti deliquescenti all' aria sino al punto da non averne potuto osservare le forme cristalline, tranne pel solfato che sembra cristallizzabile in piccoli aghi prismatici a mo' di fronde di felci.

Delle due resine avanti indicate, una, che chiama *acido a-*

(1) Estratto da una nota preventiva.

nagirico, è acida ed il suo composto piombico lavato e secco, sòspeso sull' alcool e trattato con idrogeno solforato cede all' alcool l' acido anagirico, il quale poi si ottiene puro dalla evaporazione del veicolo.

Il residuo di questa evaporazione è deliquescente all'arià come l'anagirina, e non è azotato. In un ambiente secco si presenta in massa amorfa, bruna, prodotta dall' aggregazione di piccole masse di aspetto resinoso.

All'analisi elementare ha fornito per 100, sopra due esperienze, i seguenti risultamenti:

	I	II	*Media*
C =	26,808	25,211	26,009
H =	6,617	6,946	6,782
O =	66,575	67,843	67,209
	100,000	100,000	100,000

L'olio di anagyris ha calore giallo cedrino, non è essiccativo, ha una densità = 0,924 alla temperatura di 17°; mescolato a peso eguale col miscuglio fatto pure a pesi eguali di acidi nitrico e solforico, si colora in rosso di sangue e così rimane anche dopo 24 ore. Un grammo di acido nitrico depurato dai vapori nitrosi e 5 di olio mescolati perfettamente danno un liquido prima scolorito, poi verdastro, ed infine una emulsione bianca verdastra sporca. Col riposo l'olio si separa da questa emulsione, il liquido acido si mostra limpido e colorito in verde smeraldo e tra i due liquidi scorgesi uno strato bluastro; 3 gocce di acido solforico agitato col miscuglio anzidetto lo han colorito in giallo-arancio pallido. Saponificato dalla soda fornisce sapone bianco e duro, che in soluzione alcoolica satura a caldo si rappiglia poi, raffreddandosi, in una massa gelatinosa. Gli acidi grassi isolati da questo sapone per mezzo dell'acido solforico diluito, si mostrano sulla soluzione acquosa bollente, come un liquido trasparente e giallastro carico. Fondono questi acidi grassi tra 21 e 22° c. congelano a 13° c.

La base si ottiene precipitando con tannino la soluzione alcoolica svaporata e resa acquosa. Il tannato di anagirina prodotto si separa dal liquido per decantazione e si lava ripetutamente con acqua. Il precipitato si tratta all'ebollizione con idrato piombico di recente precipitato ed adoperato in eccesso. Il mescuglio si evapora a secco e fornisce l' anagirina in masse amorfe estremamente

deliquescenti all' aria, di colore gialletto, inodorifero e di sapore amaro.

Caratteri dell' anagirina. Ha sapore amaro, con un senso di freddo, è solubile nell' acqua, si discioglie nell' alcool, nell' etere, nella benzina e nell'etere di petrolio.

La soluzione acquosa ripristina la laccamuffa arrossata.

Salificata dagli acidi forma sali, i quali non la cedono ai veicoli neutri. In presenza degli alcali caustici fissi è rimessa in libertà dai suoi sali e da queste soluzioni acquose il cloroformio la separa di nuovo interamente.

I bicarbonati di potassio e di sodio anche la separano dalle sue soluzioni saline.

Riscaldata a secco con calce sodata produce ammoniaca.

Tra le reazioni generali sono rimarchevoli.

1.° Con l' acido fosfomolibdico precipita in bianco-gialletto ed il precipitato apparisce amorfo al microscopio.

2.° Col joduro di bismuto e potassio precipita in bruno-cioccolatta.

3. Col joduro di potassio iodurato in soluzione alcoolica fornisce un precipitato rosso-bruno molto carico.

4. Col jodo idrargirato di potassio fornisce un precipitato bianco lievemente gialletto, da principio gelatinoso, quindi fioccoso, poi cristallino ed i cui cristalli sono splendenti ed hanno la forma di mammelloni.

5. Infine è precipitata dal ioduro di palladio e potassio in bruno.

Non precipita col trinitrofenolo, col bromuro di potassio. Col ioduro di potassio precipita in gialletto.

Tra le reazioni specifiche si notano le seguenti: A freddo a contatto di qualche goccia di acido solforico non è alterata anche in presenza di un po' di molibdato ammonico; questo mescuglio riscaldato lievemente emette lieve odore di muschio e si colora in turchino.

Col cloruro ferrico produce una colorazione rosso-sanguigna che perdura lungo tempo.

L'anagirina, destinata all'analisi elementare, di cui quì appresso si riferiranno i risultati, fu ottenuta purissima nel seguente modo:

Dopochè fu seguito il processo avanti indicato si sciolse e si precipitò col jodo idrargirato di potassio.

Il jodo idrargirato di anagirina ottenuto fu lavato accurata-

mente, poi fu sospeso in acqua, e quindi sottoposto sino a rifiuto all'azione dell'acido solfidrico.

Dopo 24 ore di contatto in vase chiuso il liquido fu filtrato, onde separarlo dal precipitato mercurico che si era prodotto. Il liquido filtrato fu messo ad evaporare a b. m. sino a secco.

Il residuo dell'evaporazione fu ripreso con acqua. A contatto di questa si ebbe indisciolta una grande quantità di materia rosso-bruna, ed una soluzione appena gialletta.

La soluzione precipitava a freddo col solfato di argento; la parte indisciolta sospesa nell' acqua operava altrettanto. La parte indisciolta era dunque iodidrato di anagirina, poco solubile nell'acqua. Trasformato così tutto il iodidrato in solfato di anagirina, mercè il solfato argentico, alla soluzione filtrata del solfato di anagirina si aggiunse del cloruro di sodio, si filtrò di nuovo, e poi si evaporò la soluzione filtrata sino a secco; il residuo secco fu ripreso con alcool anidro e di nuovo filtrato. La soluzione alcoolica fu ancora un'altra volta evaporata a secco, il residuo ripreso con poc'acqua fu trattato con una sufficiente quantità di soda caustica ed il tutto evaporato a secco. Il residuo di questa evaporazione fu esaurito col cloroformio e la soluzione cloroformica distillata convenientemente dètte come residuo l' anagirina pura, la quale ridisciolta nell' acqua, ed evaporata la soluzione con un poco di acido cloridrico fu precipitata col tetracloruro di platino.

Il cloro-platinato così ottenuto si presentava in masse polverulenti del colore della polvere di rabarbaro ed inalterabile all'aria. Lavato convenientemente e prosciugato fu sottoposto all' analisi elementare col fine di determinare da esso col processo ordinario il carbonio e l'idrogeno e col processo di Will e Warrentrapp l'azoto.

Platino ottenuto in media da 0,372 e da 0,064 di cloro platinato = 0,06125. Calcolato su 100 di sale = 27,455.

Sicchè attribuendo a questo cloro platinato la seguente formola: $PtCl_4,Cl_2H_2,A$ (chiamando A l'anagirina), si ha dal calcolo che 100 gr. di questo sale dovranno contenere:

Platino	27,455
Cloro ed acido cloridrico	29,812
Anagirina	42,733
	100,000

L'azoto è stato dosato dal cloroplatinato sotto forma di ammo-

niaca. In due esperienze in una delle quali simpiegò gr. 0,345 di cloroplatinato e nell'altra gr. 0,338.

Azoto in media; calcolato su 100 di anagirina 6,6365.

Carbonio	0,06117
Idrogeno	0,01315

calcolati in rapporto a 100 di anagirina

C	45,3165
H	9,4349

Dunque 100 p. di anagirina contengono:

N	6,6365
C	45,3165
H	9,4349
O	38,6121
	100,0000

Dai risulmenti dell'analisi si deduce la seguente formola dell'anagirina:

$$C_{11}H_{34}AzO_8$$

e del cloroplatinato.

$$PtCl_4,Cl_2H_2,C_{11}H_{34}AzO_8.$$

Basi coloranti derivati dal furfurol;

seconda memoria di U. SCHIFF.

Nella prima memoria (*Gazz. Chim.*, X, p. 60) ho descritto una serie di basi furfuroliche coloranti, che richiudono delle monamine o delle diamine aromatiche primarie in combinazione con una molecola o con due molecole di furfurol. Tale combinazione ha luogo o per addizione diretta o con eliminazione di acqua. In quest'ultimo caso l'acqua eliminata rientra di nuovo nel composto,

nella salificazione delle basi. I composti principali allora descritti sono i seguenti (1):

m- niitrofurfuranilina	$C_6H_4<{NO_2 \atop NH_2,C_5H_4O_2}$
p. ossifuranilina	$C_6H_4<{OH \atop N=C_5H_4O}$
m- difurotoluendiamina	$C_7H_6(N=C_5H_4O)_2$
Furobenzidina	$\left\{ {C_6H_4.N=C_5H_4O \atop C_6H_4.N=C_5H_4O} \right.$
Acido furamidobenzoico	$C_6H_4<{CO_2H \atop NH_2,C_5H_4O_2}$

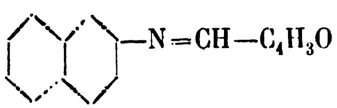
Composti simili sono stati ottenuti cogli acidi amidocuminico, amidosalicilico e coll'etere amidobenzoico. Le alchilamine ordinarie e gli acidi amidati della serie grassa non si prestano alla formazione di simili basi furfuroliche. Basi coloranti di composizione e di comportamento come quelle già descritte, sono in questo frattempo state preparate anche con altre monamine aromatiche. Soltanto la seguente mostra un portamento alquanto differente dalle altre.

(1) Le formole qui citate sono quelle date nella prima memoria. Resulterà soltanto nello svolgimento della presente memoria, quali altre formole di costituzione debbono essere attribuite a questi composti. — Già nell'anno scorso (Berichte XIX, 2153) aveva fatto la proposta di trasformare in *furane* il nome del nucleo C_4H_4O, sino ad ora chiamato *furfurane*. Si evitano in questo modo i nomi troppo lunghi dei relativi derivati. Già abbiamo in questo senso le voci *furoina* e *furile*. Nella presente memoria mi sono sempre servito di questi nomi abbreviati per le basi coloranti e fu applicata tale nomenclatura anche ai composti descritti nella prima memoria (*Gaz. Chim.*, X, p. 60), i cui nomi sono perciò ora abbreviati di un «*fur*». I derivati delle due basi *rosanilina* e *furanilina* di analoga costituzione chimica divengono in questo modo analoghi anche nella nomenclatura. Per giustificare tale cambiamento si noti che la stessa voce «*furfur*» non è che un raddoppiamento della radice φύρω col significato di aspergere, impolverare, insudiciare. Nella lingua italiana abbiamo questa radice nelle voci *fulco* e *fusco* e probabilmente anche in *bruno*.

1. β-*furonaftilina*

La β-naftilamina differisce già in questo dalle altre basi, che essa si unisce con la quantità calcolata di furfurol in un composto di magnifico color rosso violaceo. Questo composto però non può essere a lungo conservato. Già dopo un minuto o poco più il composto liquido rosso si scalda e con eliminazione di acqua si rappiglia in una massa cristallina bianca o leggermente rossastra. Questa massa viene compressa tra carta bibula, poi la si sospende nell'alcool alquanto acquoso e la si lava sul filtro con quest'alcool, sino a che scola quasi incoloro. Ricristallizzato in piccola quantità dall'alcool, il composto può essere ottenuto in isquame micacee, che hanno la composizione della

β *furonaftilina*



Gr. 0,2215 davano gr. 0,6620 di CO_2 = 0,18055 C; e gr. 0,0955 di H_2O = 0,0106 H.

Gr. 0,3480 davano c.c. 18,2 N a 20° e 760,5 mm. = c.c. 17,0 corr. = gr. 0,02135 N.

Ossia in 100 parti:

	trovato	$C_{15}H_{11}NO$
C	81,52	81,45
H	4,80	4,98
N	6,14	6,33

Il composto non si scioglie nell'acqua ed è poco solubile nell'alcool acquoso freddo; fonde a 85°. Si scioglie facilmente nell'acido cloridrico alcoolico con colore rosso violetto. Facendo evaporare l'alcool a temperatura media, la soluzione abbandona aghi di color giallo d'oro di un cloridrato.

0,1115 richiedevano c.c. 4,37 di $\frac{Ag\ NO_3}{10}$ = 0,0155 Cl = 13,9 %

la formola $C_{15}H_{11}NO,HCl$ esige 13,8 % Cl.

Il cloridrato giallo si scioglie di nuovo nell' alcool con color rosso e tale soluzione, evaporata, lascia di bel nuovo gli aghi gialli. Il composto è dunque discretamente stabile. Il cloridrato della β furonaftilina differisce da altri cloridrati simili anche in ciò, che

nella salificazione l'acqua eliminata non rientra più nel composto. Il prodotto d'addizione rosso violetto, che dapprima si forma tra furfurol e β naftilamina può essere considerato come l'idrato corrispondente al cloridrato giallo, a seconda delle formole:

$$\begin{matrix} C_{10}H_7 \\ C_5H_4O \end{matrix} > N < \begin{matrix} H \\ HO \end{matrix} \qquad \begin{matrix} C_{10}H_7 \\ C_5H_4O \end{matrix} > N < \begin{matrix} H \\ Cl \end{matrix}$$

Tenendosi per qualche tempo in fusione la base od il cloridrato, allora si forma un composto rossastro, che si scioglie soltanto poco nell'acqua, ma che partecipa alla soluzione una forte fluorescenza azzurra. Tale sostanza fluorescente non poteva essere ottenuta in una forma atta ad esame più particolareggiato.

2. *Poliamine furfuroliche.*

Il cloridrato di furanilina analizzato nel 1869 da I. Stenhouse (*Ann. der Chemie*, Vol. 156, p. 197) corrisponde alla formola

$$HCl, C_5H_4O_2, 2C_6H_7N.$$

Nella prima memoria ho già fatto vedere che questo composto può essere ottenuto, sciogliendo in poco alcool molecole eguali di furfurol e di cloridrato di anilina ed eggiungendo alla soluzione una molecola di anilina. La mescolanza si rappiglia quasi subito in una massa di cristalli di color porpora. Senza l'aggiunta dell'anilina, la soluzione prima incolora si colora a poco a poco in rosso e si fa più densa, ma non depone nulla di cristallino neppure dopo due o tre settimane.

Questo metodo semplice di preparazione a seconda dello schema:

1 Mol. di cloridrato + 1 Mol. di base + 1 Mol. di furfurol conduce spesse volte a delle rendite quantitative e mi ha servito in molti casi e con le più svariate amine aromatiche. Inutile sarebbe il volere entrare dettagliatamente nei singoli casi. I fenomeni sono quasi sempre i medesimi ed i cloridrati, solfati od acetati delle varie basi coloranti si distinguono tutto al più nelle tinte dei composti solidi (di colore violetto porpora sino a violetto azzurro) o delle loro soluzioni alcooliche (di colore rosso scarlatto sino al violetto più o meno scuro).

Mi contento di dare in ciò che segue una rivista delle amine esaminate:

1. Amine primarie:

Metanitranilina, orto-e para-toluidina, xilidina, cumidina, paraamidofenol, anisidina, α e β naftilamina.

2. Monamine secondarie:

Metilanilina, etilanilina, etilortotoluidina, difenilamina.

3. Diamine.

Fenilendiamina, toluendiamina, benzidina, urea, etilurea.

4. Triamine:

Cloridrato di triamidofenol.

5. Acidi amidati ed i loro derivati:

Acido metaamidobenzoico, amidocuminico, amidosalicilico, solfanilico, naftionico; etere β amidoftalico, amidobenzoico; amidobenzamide.

6. Nessuna o quasi nessuna reazione mostrano: le alchilamine, acidi amidati grassi, tiurea ed i suoi derivati fenici, difenilurea, nitrotoluidina, carbazol, piperidina, coniina, azodiamidobenzina, benzilamina, acido amidocanforico, gli alcaloidi vegetali, fenilidrazina.

Nella grande maggioranza dei casi la reazione fu eseguita con quantità pesate delle singole sostanze. Il cloridrato ed il furfurol furono sciolti insieme in poco alcool e quindi si aggiunse la quantità calcolata della base libera.

3. *Dimetilfuranilina.*

Già nella prima memoria è stato accennato alla questione, se le basi coloranti furfuroliche si formano unicamente con le amine aromatiche *primarie*, o se esse prendono nascimento anche con le secondarie. Fu cioè dimostrato che una molecola di furfurol con due di difenilamina ed una molecola di acido cloridrico forma un composto color bronzo, la cui soluzione si altera facilmente. Una prova migliore per l' attività delle amine secondarie può essere fornita mediante la metilanilina. Una soluzione di una mol. di furfurol e due mol. di metilanilina in poco alcool è quasi incolora. Se ad essa si aggiunge dell'acido cloridrico alcoolico, allora essa si colora subito in rosso violetto e depone fra poco dei cristalli violetti. Questi cristalli si alterano facilmente nella cristallizzazione e fanno nascere una sostanza resinosa. Conviene di raccogliere i cristalli dopo due o tre ore sopra carta sugante, di eliminare la parte liquida ed acida premendo leggiermente e di lavare poi con una mescolanza di etere e di alcool, in cui i cristalli sono poco solu-

lubili. Nell'alcool solo essi si sciolgono facilmente con color rosso magnifico. Fondono a 94°.

1. Preparato: 0,385 davano c.c. 27 N a 21° e 758 mm.
= c.c. 25,01 corr. = gr. 0,0314 N.

gr. 0,119 richied. c.c. 3,5 $\frac{Ag\ NO_3}{10}$
= 0,0124 cloro

2. Preparato: gr. 0,154 richied. c.c. 4,5 $\frac{Ag\ NO_3}{10}$
= 0,0160 cloro.

Questi valori corrispondono alla formola del *cloridrato di dimetilfuranilina* HCl, $C_5H_4O_2,2C_6H_6(CH_3)N$.

	trovato		calcolato
Azoto	8,1	—	8,08
Cloro	10,4	10,37	10,24

L'etilanilina e l'etilotoluidina danno nelle medesime condizioni la soluzione alcoolica rossa con la stessa facilità colla quale la si ottiene con la metilanilina, ma non era possibile ottenere il composto cristallizzato. Evaporando l'alcool o precipitando mediante etere, il relativo cloridrato si separa sempre in forma di una resina di colore rosso scuro.

La *dimetilanilina* del commercio dà ordinariamente la reazione furfurolica rossa, ma questa è dovuta ad una piccola quantità di monometilanilina frammescolata. Dimetilanilina scaldata a ricadere col ventesimo del suo volume di anidride acetica e poi distillata frazionatamente, dava un preparato che non mostrava più la reazione furfurolica, neppure modificando il modo di procedere nei modi più svariati. Fu poi fatta la contraprova aggiungendo alla dimetilanilina purificata una goccia di anilina o di metilanilina ed in questi casi la reazione si mostrava subito.

Resulta dalle osservazioni ora esposte, che le amine, per essere atte alla formazione di basi coloranti furfuroliche, devono rinchiudere ancora almeno un atomo d'idrogeno tipico. Le amine aromatiche terziarie perciò non danno più la detta reazione. O. Fischer, è vero, ha ottenuto basi coloranti, trattando col cloruro di zinco una soluzione di furfurol nella dimetilanilina (Ann. d. Chem. Vol. **206**, p. 141); ma queste basi si formano con eliminazione di acqua, e quanto alla loro proprietà esse non rientrano fra le basi colaranti in questa memoria trattate. Anilina in cui un atomo d'i-

drogeno è sostituito da un radicale acido, così che si forma un'anilide senza proprietà basiche (form-acet-anilide, ecc.) non da più col furfurol nessuna reazione colorata, nemmeno in presenza di cloridrato d'anilina.

L'urea ci presenta un'altra prova del fatto che la reazione furfurolica non è impedita dalla sostituzione di un secondo atomo di idrogeno. Alcuni anni fa (Gazz. Chim., 1877, p. 348) ho dimostrato che l'urea dà una intensa reazione violetta se la si tratta col furfurol in presenza di acido cloridrico. Il composto violetto si altera rapidamente, ma esso evidentemente fa parte della classe di uree aldeidiche che aveva potuto ottenere anche con altre aldeidi (Ann. der Chemie, 151, p. 186). L'etilurea, preparata col solfato d'etilamina e cianato potassico, si comporta all'incirca come l'urea non sostituita, colla sola differenza che la colorazione è meno intensa e volge più al rosso mattone. Senza dubbio la metilurea darà una reazione più intensa.

4. *Basi furfuroliche ed amine miste.*

La formazione di basi furfuroliche coloranti a seconda dello schema:

1 Mol. di base + 1 mol. di cloridrato + 1 mol. di furfurol ha luogo anche nel caso, che la base aromatica libera è *differente* da quella contenuta nel cloridrato. Di fatti possono essere scelte le più svariate combinazioni fra due monamine o diamine differenti, o fra una diamina e due mol. di monamina. Ho fatto molte prove in questo riguardo con le basi più in alto citate e mi contento di dare soltanto pochi esempi.

Se ad una soluzione di molecole eguali di cloridrato d'anilina e di furfurol in poco alcool si aggiunge una mol. di metilanilina, allora la massa si colora subito in un magnifico color rosso rubino a riflesso metallico. Evaporato l'alcool a temperatura media rimane una massa cristallina di un bellissimo colore verde moscone, che a poco a poco nel corso di 12 ore si fa violetto, procedendo dagli orli verso il centro della massa. Il composto fu analizzato dopo essere stato trattato con una miscela di alcool e di etere, per eliminare le sostanze non entrate in reazione.

$$\text{gr, } 0{,}1195 \text{ consum. c. c. } 3{,}25 \text{ di } \frac{Ag\ NO_3}{10}$$

$$= 0{,}0115\ Cl = 10{,}4\ \%$$

La formola

$$C_5H_4O_2\left\{\begin{matrix}C_6H_7N \\ C_6H_6(CH_3)N\end{matrix}\right\}HCl$$

del ***cloridrato di monometilfuranilina*** richiede 10,6 % di cloro. Il composto è pochissimo solubile nell'acqua, quasi insolubile nell'etere, ma solubilissimo nell'alcool con intenso colore di fucsina. Questa soluzione, evaporando, abbandona di nuovo i cristalli violetti, non mai i verdi. Acidi concentrati decompongono la sostanza facilmente.

Se invece di cloridrato d'anilina e metilanilina, si adopra cloridrato di metilanilina ed anilina, si dovrebbe aspettarsi alla formazione di un composto isomero col precedente. L'andamento della reazione è il medesimo , ma non si ottengono i cristalli verdi e si hanno invece subito i violetti, che sembrano essere identici con quelli ottenuti nella reazione precedente. Indifferente quali delle due basi si adoperi in forma di cloridrato, sembra a la fine prodursi uno stato d' equilibrio, in cui la molecola di acido cloridrico si trova in combinazione con tutto il complesso basico.

La soluzione del cloridrato d'anilina nel furfurol si comporta nello stesso modo cogli omologhi dell'anilina ed anche con molte altre basi aromatiche. Con la *benzidina*, p. e., si ottiene una soluzione di color rosso cupo, che conduce ad un composto cristallino di color bronzo. Nell'alcool il composto puro si scioglie con intenso colore violetto.

gr. 0,1170 consum. c. c. 3,65 di $\frac{Ag\ NO_3}{10}$ = 1,0130 Cloro

gr. 0,2523 davano c. c. 19,5 N a 24°,5 e 759 mm. = c. c. 17,85 corr. = gr. 0,0224 Azoto.

Questi valori corrispondono al *Cloridrato di benzidindifuranilina*

$$\left.\begin{matrix}2\ C_6H_7N, \\ C_{12}H_{12}N_2\end{matrix}\right\}\ 2C_5H_4O_2,\ 2HCl.$$

	trovato	calcolato
Cloro	11,1	11,1
Azoto	8,9	8,8

La *metatoluendiamina* fa nascere un composto , che rassomiglia alla fucsina solida. Si decompone già coll' acqua tiepida, ma si scioglie nell' alcool con colore violetto rossastro e si precipita dalla soluzione concentrata mediante aggiunta di etere. Un prepa-

rato lavato coll'etere e disseccato nel vuoto dava i seguenti risultati analitici.

gr. 0,1005 consum. c. c. 3,8 di $\frac{Ag\ NO_3}{10} = 0{,}0127$ Cl = 12,6 %.

La formola del

Cloridrato di toluendiamindifuranilina.

$$\left.\begin{matrix} C_7H_6(NH_2)_2 \\ 2C_6H_5\ NH_2 \end{matrix}\right\} 2C_5H_4O_2,2HCl.$$

richiede 12,4 % di cloro. — Nello stesso modo si comporta la metilanilina con la toluendiamina, qualunque delle due basi si adoperi in forma di cloridrato.

Cloridrato di benzidina, *toluendiamina* e due mol. di furfurol danno una massa scura a riflesso metallico, simile alla nigrosina, La soluzione alcoolica è di colore azzurro-violetto.

In generale sembrano formarsi delle basi furfuroliche colorate tanto più intensamente, quanto più grande è il numero dei gruppi amidici accumulato e degli atomi di carbonio concatenati. Lo stesso si conferma anche nella serie dell' anilina. La xilidina dà delle colorazioni più intense che non l' anilina , e col cloridrato di cumidina si hanno cristalli azzurri colore d' acciaio.

Quanto a triamine disponeva unicamente del *cloridrato di triamidofenol* $C_6H_2 \left\{ \begin{matrix} 3NH_2.HCl \\ HO. \end{matrix} \right.$ La sua soluzione alcoolica si colora subito in arancio col fufurol. L'aggiunta di anilina o di metilanilina dà dei composti cristallini di colore verde metallico. La soluzione alcoolica del composto anilico è rosso cupo , quella del composto metilanilinico ha colore violetto. Benzidina e toluendiamina fanno nascere dei composti di colore di rame che si sciolgono nell'alcool con colore violetto scuro; ma queste soluzioni si alterano facilmente; coll'acqua la decomposizione ha luogo subito.

5. *Acidi furfuramidici.*

Nella prima memoria sono già state trattate le combinazioni singolari, che alcuni acidi amidati aromatici , p. e., l' acido amidobenzoico , formano direttamente col furfurol. In liquidi neutri o debolmente acidi o con traccie di sostanze solide la soluzione acquosa di furfurol costituisce uno dei reattivi più sensibili per scoprire tali acidi amidati. Questa reazione è stata di grandissima utilità nelle ricerche su differenti acidi amidati, eseguite in questi ultimi anni nel mio laboratorio. Spesse volte sono state rispar-

miate delle operazioni più complicate, che forse non avrebbero alla fine condotto a resultati altrettanto sicùri quanto quelli raggiunti mediante la reazione furfurolica. In soluzioni neutre la sensibilità di questa reazione può del resto essere considerevolmente aumentata, se all'acido amidato si aggiunge una minima quantità di una base aromatica primaria, la quale per sè sola non dà col furfurol nessuna reazione, o almeno non dà nessuna colorazione intensa. In soluzioni acide, cioè in soluzioni che rinchiudono oltre all' acido amidato ancora un altro acido forte l' aggiunta della base aromatica potrebbe facilmente condurre a conclusioni illusorie. Il sale formato potrebbe in presenza di base libera dare una reazione furfurolica indipendente dall' acido amidato.

I composti di intenso color rosso scarlatto che il furfurol forma cogli acidi amidati aromatici in presenza di una amina aromatica, quanto alla loro composizione, appartengono anch'essi allo schema:

1 Mol. di furfurol + 2 mol. di base + 1 mol. di acido, ma essi mostrano questo di singolare nella loro composizione, che l'una delle due molecole basiche insieme all'acido vengono fornite dall'acido amidato medesimo, che funziona da acido e da base. Di fatti gli acidi amidati aromatici non agiscono più sul furfurol se si paralizza una di queste due funzioni, sia quella acida mediante salificazione od eterificazione, sia quella amidica mediante sostituzione di un atomo d'idrogeno con un radicale acido. In quest'ultimo riguardo poteva sperimentare la ricca collezione di acidi amidobenzoici sostituiti descritti da G. Pellizzari nella *Gazzetta chim. ital.*, 1885, p. 547-572. Nessuno di questi acidi dà la reazione, ma la reazione riapparisce subito quando la funzione basica si ristabilisce mediante aggiunta di un poco di anilina.

Una soluzione acquosa calda di acido metamidobenzoico scioglie l'anilina con facilità e col raffreddamento si depone l'*amidobenzoato d'anilina* in cristalli incolori. Essi sono inalterabili all'aria, ma nel vuoto e più facilmente sopra acido solforico, i cristalli perdono a poco a poco la maggior parte dell'anilina. Se ad una soluzione acquosa di amidobenzoato d'anilina si aggiunge, agitando, una quantità equimolecolare di furfurol, allora una parte del composto magnificamente colorato si separa dapprincipio in forma di una massa densa, che fra poco si rappiglia in massa cristallina rassomigliante alla fucsina. Il resto si depone lentamente dal liquido in forma di piccole scagliette rosse-verdastre

scure. Il composto è molto solubile nell'alcool, ma nella ricristallizzazione esso si decompone in parte. Bisogna dunque contentarsi di raccogliere il composto mediante la tromba aspirante, di levare l'ultimo resto delle acque madri spremendo i cristalli fra carta sugante e di lavare prima con una miscela di etere e alcool e quindi coll'etere solo. Disseccato sopra l'acido solforico il composto mostra la composizione del

furobenzamato di anilina.

$$C_5H_4O_2\begin{cases}C_6H_5,NH_2\\C_6H_4CO_2H\end{cases} = C_{18}H_{18}N_2O_4$$
$$\searrow NH_2$$

Gr. 0226 davano gr. 0,5282 CO_2 = 0,1495 C.
gr. 0,1143 H_2O = 0,0127 H.

	trovato	calcolato
C.	66,15	66,23
H.	5,62	5,52

Il composto si decompone rapidamente nella ebollizione coll'acqua, e fa nascere una sostanza amorfa, insolubile anche nell'alcool. Scaldato a secco si scompone senza fondere. Molti derivati basici dell'acido amidobenzoico sono stati in questo modo esaminati riguardo al loro portamento col furfurol. Cito particolarmente gli amidobenzoati di β naftilamina e di amidobenzamide, che conducevano a composti di una colorazione rossa-violetta molto intensa.

Composti colorati del furfurol possono prendere nascimento coi sali aminici anche di quegli acidi amidati aromatici, i quali per sè soli non danno la reazione furfurolica, ed in alcuni casi con tali sali aminici, di cui nè l' acido nè la base danno la reazione isolatamente. Così, p. e, ho citato nella prima memoria, che l'acido naftionico (acido α naftilaminsolfonico) non dà nessuna reazione furfurolica, fatto questo che poi ho potuto confermare anche con acidi naftionici di altra provenienza. L' acido naftionico è pochissimo solubile nell' acqua, ma esso si scioglie facilmente a caldo ed in presenza di un piccolo eccesso di anilina, e col raffreddamento della soluzione concentrata cristallizza il naftionato d' anilina. La sua soluzione acquosa anche allungatissima possiede una forte fluorescenza azzurro-violetta.

Si combina con una mol. di furfurol e forma una sostanza che in ogni riguardo rassomiglia alla fucsina. Si comporta , come il composto analogo dell' amidobenzoato d' anilina e fu purificato in modo simile.

Gr. 0,2540 davano 0,5745 CO_2 = 0,1567 C.

gr. 0,1155 H_2O = 0,0128 H.

Corrisponde alla formola del

furonaftionato d'anilina.

$$C_5H_4O_2\begin{cases}C_6H_5\text{-}NH_2\\C_{10}H_6\text{-}SO_3H\\\quad NH_2\end{cases} = C_{21}H_{20}NSO_5$$

	trovato	calcolato
C.	61,70	61,17
H.	5,05	4,90

I furonaftionati non posseggono nessuna fluorescenza, ma essi si distinguono mediante il colore intenso rosso-violetto della loro soluzione alcoolica. I composti più intensamente colorati sono quelli coll' amidobenzamide, colla β naftilamina e colla xilidina. Tutti questi composti sono stabili in soluzione leggiermente acida, ma si decompongono subito , scolorandosi , in soluzione alcalina , massimamente in quella ammoniacale. Stoffe tinte con questi composti sbiadiscono abbastanza presto , così che non c'è speranza che questi magnifici colori possano trovare una applicazione industriale.

L'*acido anilinsolfonico* (acido solfanilico) neppure si unisce direttamente col furfurol, ma vi si unisce facilmente il solfanilato di anilina. Questo sale è soltanto moderatamente solubile nell'acqua fredda. La soluzione satura a caldo depone col raffreddamento dei cristalli incolori, alle volte di una certa grandezza. Aggiungendosi del furfùrol alla soluzione acquosa del solfanilato d' anilina, allora si depongono delle squame violette risplendenti , che si sciolgono nell' alcool con colore rosso cremisino. Lo stesso composto si forma quando si aggiunge la quantità calcolata di cloridrato d' anilina a delle quantità equimolecolari di furfurol e di solfanilato sodico, sciolti nell'alcool alquanto acquoso. Separasi del cloruro sodico e la soluzione rossa, evaporata nell' essiccatore sopra acido solforico, abbandona una massa cristallina violetta, che viene lavata sul filtro con alcool allungato d'acqua. Il composto si scioglie, scolorandosi , in una soluzione acquosa di carbonato so-

dico, ma il primitivo colore rosso riappare, quando si neutralizza con l'acido acetico. Un contatto prolungato cogli alcali decompone la sostanza e neutralizzando non si separano che fiocchi bruni.

L' acido nitrico concentrato e bollente non effettua una ossidazione completa del composto. Tentativi di dosare in questo modo lo zolfo non davano che 7,4 al 7,7 % invece di 8,8 % calcolati per la formola

$$C_5H_4O_2\begin{cases}C_6H_6N.SO_3H \\ C_6H_7\end{cases} (1).$$

6. *Acidi amidocanforico ed amidoftalico.*

La reazione furfurolica può trovare applicazione nei modi più svariati, ove si tratta di una prova per la presenza di gruppi amidici nel nucleo benzinico. La stessa reazione serve anche per distinguere composti aromatici da composti affini aventi la catena aperta. Una questione di tale genere, molto discussa circa dieci anni fa, è questa se l'acido canforico rinchiude ancora il nucleo benzinico o se esso porta la catena aperta ed appartiene perciò alla serie dei corpi grassi. Nel primo caso l' acido amidocanforico dovrebbe dare la reazione furfurolica, nel secondo essa dovrebbe fare difetto.

L' anidride amidocanforica fu preparata dietro le prescrizioni di Wreden (*Ann. der Chemie*, 163, p. 339), partendo dall' acido bromocanforico. L'anidride amidata fu ottenuto in prismetti inco-

(1) Gli acidi amidati sembrano potersi combinare con le basi aromatiche e col furfurol anche con eliminazione di acqua, se si aggiunge il furfurol alla soluzione calda dei relativi sali d'anilina. In questo modo ottenni col naftionato d'anilina un composto rinchiudente:

66,52 % C e 4,41 % H.

$$C_{21}H_{20}N_2SO_5-2H_2O=C_{21}H_{16}N_2SO_3$$

richiede 66,6 % C e 4,3 % H.

Un composto simile dell'amidobenzoato d'anilina dava:

71,2 % C e 5 6 % H

mentre che $C_{18}H_{18}N_2O_4-H_2O=C_{18}H_{16}N_2O_3$
richiede 70,13 % C e 5,2 % H.

In quest' ultimo caso si ha una differenza di 1 % nel carbonio, ma si noti che il furobenzamato d'anilina non richiede che 66,2 % C.

Questi composti più poveri d'acqua si separano dapprincipio in istato di resine colore moscone, che poi si solidificano in sostanze fucsiniche, che si sciolgono nell'alcool con colore cremesino intenso. Tale soluzione si decompone alla lunga.

lori fusibili a 208°. — La reazione furfurolica non poteva essere ottenuta, in qualunque modo si variava le condizioni dello sperimento. Questo portamento parla in favore della formola a catena aperta, ammessa del resto dalla maggior parte dei chimici.

Allo scopo di confrontare questo portamento dell' acido amidocanforico con quello di un acido amidato aromatico rinchiudente egual numero di atomi di carbonio, fu preparato l'etere β amidoftalico, seguendo le prescrizioni di O. Miller e di Ad. Baeyer. L'etere fu ottenuto in aghi incolori fusibili a 93-94°. Trattato col furfùrol esso dà subito un composto bianco e quando vi si avvicina una bacchetta bagnata di acido cloridrico, allora si ha subito ed in modo intensissimo la colorazione porpora caratteristica. Lo stesso portamento mostra l'etere amidobenzoico.

L'acido β amidoftalico si comporta del resto in un modo alquanto differente dall'acido amidobenzoico. Quest' ultimo fornisce facilmente dei derivati con le aldeidi (confr. questa *Gazzetta*, 1881, p. 451). Nelle stesse condizioni l'etere amidoftalico non dava nessun derivato nè con le aldeidi valerica e salicilica, nè con l' isatina. Anche in questo caso le condizioni svariatamente modificate non condussero a nessun resultato più favorevole. Nelle ricerche esposte negli ultimi tre capitoli aveva a rallegrarmi della zelante collaborazione del sig. dott. Rodolfo Ferrario di Como, al quale porgo qui i sinceri miei ringraziamenti.

7. *Acido furopicramico.*

L'amidodinitrofenol (acido picramico) si comporta col furfurol nè come acido amidato aromatico, nè come una amidobenzina. Le due sostanze, unite senza disidratante, non agiscono fra di loro e l'acido picramico cristallizza inalterato dalla sua soluzione nel furfurol. Tutt'altrimenti agisce il picramato ammonico. Una soluzione alcoolica calda del sale ammonico, aggiunta di furfurol, dà col raffreddamento una abbondante cristallizzazione in aghi color d'oro. Lo stesso composto può anche essere ottenuto con soluzioni acquose, ma in questo caso esso si depone in forma di una polvere cristallina gialla. Gli aghi e la polvere gialla costituiscono un prodotto di addizione fra furfurol e picramato ammonico senza eliminazione di acqua.

Gr. 0,186 davano c.c. 29 N a 21°,5 e 751 mm.
= c.c. 26,76 corr. = 0,0336 N = 18°,5 %

La formola del *furopicramato ammonico*

$$C_6H_2\begin{cases}NH_2.C_5H_4O_2\\(NO_2)_2\\OH.NH_3\end{cases}$$ richiede 17,95 % N.

Scaldato nel tubo capillare il composto si altera al di sopra dei 185° senza fondere. Gli acidi anche più deboli sdoppiano il composto nei suoi costituenti. Coll'anidride acetica si ha in questo modo furfurol, acetato ammonico ed

Acetodinitroamiduofenolo $$C_6H_2\begin{cases}NH_2\\(NO_2)_2\\O.C_2H_3O.\end{cases}$$

Quest'ultimo composto si forma direttamente dall'acido picramico, scaldandolo a b. m. con un *piccolo* eccesso di anidride acetica sino a completa soluzione e versando poi uno strato d'acqua sulla soluzione raffreddata. A misura che l' eccesso d' anidride si decompone e si scioglie, cristallizza il composto acetico in piccoli prismi quasi incolori. Essi sono insolubili nell'ammoniaca acquosa allungata e lavando con quest'ultima si elimina una piccola quantità di una sostanza amorfa.

Furono ottenuti i seguenti valori analitici:

Gr. 0,2542 davano gr. 0,375 CO_2 = 0,1023 C

0,071 H_2O = 0,0079 H

e perciò in valori centesimali:

	trovato	calcolato
Carbonio	40,2	40,0
Idrogeno	3,1	2,9

L'acetodinitroamidofenolo è poco solubile nell'acqua, più nell'alcool. Fonde a 193° ed ingiallisce, ma si rappiglia di nuovo in cristallini col raffreddamento.

Facendosi *bollire* una soluzione di acido picramico nell' anidride acetica, allora il prodotto principale è quella sostanza amorfa, solubile nell'ammoniaca. Essa è in questo caso intimamente mescolata con una quantità relativamente piccola di acetodinitroamidofenolo, che si riesce appena di separare in istato di purezza (1).

(1) L' acido picramico ed il picramato ammonico si uniscono anche con altre aldeidi e con corpi di funzione aldeidica. Nascono per lo più dei composti polverulenti di colore rosso od arancio. Un derivato salici-

8. *Costituzione delle basi furfuroliche coloranti.*

La facilità colla quale si formano i composti in questa memoria descritti, condusse in sulle prime alla supposizione, che si potesse trattare di semplici prodotti d' addizione, formati mediante i doppi legami ammessi nel nucleo *furane*

$$\begin{matrix} CH = CH \\ \vert \\ CH = CH \end{matrix} \!\!\! > O.$$

In questo caso composti simili avrebbero dovuto prendere nascimento anche con altri derivati furanici. Ma l' acido piromucico non dà nulla di simile, e lo stesso si dica dei suoi derivati azotati: piromucamide, piromucato d'anilina e piromucanilide (1), se questi composti vengono trattati con anilina e cloridrato d'anilina o con altre basi o con acidi amidati aromatici. I doppi legami del furane non partecipano perciò alla formazione delle basi coloranti.

Non è neppur ammissibile la supposizione che forse le basi aromatiche agissero sull'*ossigeno* del furane. Si sa che quest'atomo d'ossigeno resiste anche ad azioni assai energiche, e proverò nel corso di questa memoria, che quest'atomo d'ossigeno resiste persino al pentacloruro di fosforo. In quest' ultimo tempo del resto egli è stato provato direttamente che l'ossigeno del nucleo dell'acido piromucico non cede che colla più grande difficoltà, se quest'acido viene trattato con l'anilina. Si sa che dall' acido piromu-

lico è di colore cinabro. Anche l' aldeide glucosalicilica (elicina) si unisce coll'acido picramico. — Un composto cinnamico, ottenuto colla relativa aldeide e la soluzione alcoolica dell' acido, parimente una polvere rossa, fu analizzato da F. Targioni, il quale però trovò in due preparati soltanto 56,0 al 56,4 % C, mentre che la formola

$$C_6H_2(OH).(NO_2)_2N{=}C_9H_8$$

richiede 57,5 % C. Il composto non poteva purificarsi sufficientemente, perchè esso è insolubile nei solventi ordinarii, mentre che l'alcool caldo, l' unico solvente che si potè adoperare, sembra provocare una parziale decomposizione. I due preparati fondevano a 294-295° con parziale decomposizione.

(1) *Piromucanilide.* — L' acido piromucico si unisce coll' anilina ed il piromucato d'anilina cristallizza dall'alcool in lunghi aghi incolori. Il sale d'anilina, fatto bollire con eccesso d'anilina, passa in *piromucanilide.* $C_4H_3O.CO.NH\ C_6H_5$ (Azoto trovato 7,54 % calcolato 7,49 %). L'anilide si scioglie poco nell'acqua bollente. Cristallizza dall'alcool in isquame argentee o in aghi appiattati, dalla benzina in piccoli prismi duri; fonde a 123°,5.

cico si può arrivare mediante reazioni semplici al pirrol $C_4H_4.NH$ ed al furane $C_4H_4.O$ ed era questo fatto uno dei primi argomenti per ammettere costituzione eguale per questi due composti. Canzoneri ed Oliveri (*Gazz. chim. ital.*, XVI, 492), tornano ora sopra quest'argomento e partendo da esso, essi fecero agire l'anilina sull'acido piromucico in tubo chiuso a 160° in presenza di cloruro di zinco. In tale reazione si forma della piromucanilide. Se alla medesima mescolanza si aggiunge ancora della calce caustica e si scalda a 300°, allora una piccola quantità della piromucanilide viene ulteriormente alterata. Nasce in queste condizioni una base cristallina, per la quale gli Autori, vista la piccola quantità formatasi, non potevano rendere che assai probabile, che essa sia stata α naftilamina. Di fatti questa base potrebbe benissimo formarsi da una tetrolanilina nata in prima reazione:

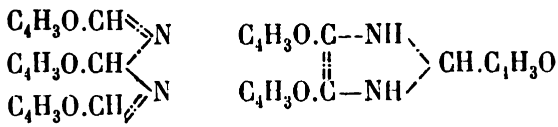
$C_4H_3O.CO.NH.C_6H_5 = CO_2 + C_4H_4 = N.C_6H_5$ all'incirca come la metilanilina passa a questa temperatura in toluidina. Viste le reazioni pirogeniche studiate da Berthelot e da altri, sarà richiesta una ulteriore conferma dell'ammissione, che quella piccola quantitá di base cristallina si sia veramente formata a spese di una piccola quantità di acido piromucico decomposto; ma in ogni caso si vede da questi sperimenti, che l'anilina attacca l'ossigeno del furane soltanto con la più grande difficoltà. Siccome le basi furfuroliche coloranti prendono nascimento facilmente ed alla temperatura ordinaria si può ritenere con quasi certezza che l'ossigeno del furane non prenda parte alla reazione.

Non ci rimane perciò che la sola ammissione che le basi aromatiche agiscono sul gruppo aldeidico del furfurol, trasformandolo in modo tale, che base e furfurol non possono essere facilmente ripristinati. — La reazione colorata riesce col *tiofurfurol* $n(C_4H_3O,CHS)$ con sviluppo d'idrogeno solforato; colla *idrofurfuramide* $(C_4H_3O.CH)_3N_2$ con sviluppo di ammoniaca; poi con la *furofenilidrazide* $(C_4H_3O.CH)N_2H.C_6H_5$ se una soluzione di questo composto nell'anilina viene trattata con acidi che facilmente sdoppiano l'idrazide, p. e., acido formico, acetico ed altri, non così cogli acidi benzoico, piromucico ed ossalico (1). Rientra fra queste reazioni una osservazione di Odernheimer (*Berichte*, 1883, p. 2988),

(1) Nasce un composto di magnifico colore rosso violetto, quando si aggiunge dell'acido acetico ad un miscuglio di furofenilidrazide con la β naftilamina.

che *furaldossime* $(C_4H_3O.CH)NOH$ ed anilina assumono colore rosso intenso, quando vi si aggiunge un acido.

La formazione delle basi furfuroliche coloranti richiede dunque la presenza del gruppo bivalente $(C_4H_3O.CH)''$. La reazione colorata, di fatti, non riesce più con quei derivati furfurolici, in cui questo gruppo non si trova più o in cui questo gruppo si trova legato in un modo più intimo con parecchi altri gruppi atomici. In questo rispetto appare molto istruttivo di confrontare l'idrofurfuramide ora citata con le isomerica *furfurina* che ne nasce per riscaldamento a 130°.



idrofurfuramide furfurina.

La furfurina, composto molto stabile, non dà più nessuna reazione colorata con l' anilina e col suo cloridrato. Se si aggiunge un poco di furfurina ad una soluzione di cloridrato di anilina nel furfurol, allora si ha subito la colorazione rossa intensa. Ma la furfurina non ha in questo caso nessuna reazione specifica dovuta al residuo furanico ch' essa rinchiude, e questo può essere provato se, invece della furfurina, si adopera l'*amarina*, la quale conduce al medesimo resultato. Furfurina ed amarina agiscono in queste reazioni soltanto liberando un poco di anilina dal suo cloridrato e perciò la colorazione intensa è dovuta unicamente alla combinazione:

Furfurol + Anilina + Cloridrato d' anilina. Non danno neppure reazione colorata con l'anilina i due composti:



furoina furile

Allorquando, insieme ai molti fatti citati, si vuole ancora prendere in considerazione, che tutte le decomposizioni delle basi furfuroliche coloranti non conducono mai più a furfurol od alla base costituente, ma sempre a prodotti resinosi di composizione molto complessa, allora si giunge alla conclusione, che le due molecole delle basi aromatiche costituenti s'innestano nel gruppo aldeidico del furfurol, non mediante l' azoto, ma mediante il loro

nucleo benzinico. Le basi furfuroliche coloranti costituiscono perciò dei derivati amidati del

$$\textit{furanodifenilmetane}\ C_4H_3O.CH\begin{cases}C_6H_5\\C_6H_5\end{cases}$$

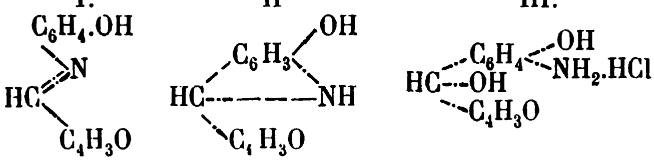
all' incirca come le rosaniline sono dei derivati amidati del trifenilmetane. Noi abbiamo qui una nuova prova per il fatto che il furane $\begin{matrix}CH=CH\\ \vdots \\ CH=CH\end{matrix}\!\!>O$, come il tiofene, può assumere la funzione di un fenile nei composti aromatici. Il composto tipico:

Furfurol + Anilina + Cloridrato d'anilina deve perciò essere considerato come:

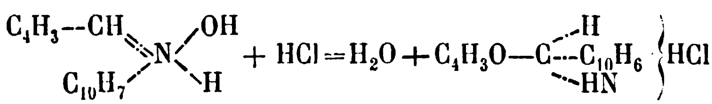
$$HC\begin{cases}C_6H_4NH_2H.OH\\C_6H_4NH_2H.Cl\\C_4H_3O\end{cases}$$

Le singole fasi della reazione si susseguono rapidamente; ma egli è assai probabile, che la base aromatica agisca dapprincipio in modo normale sull'ossigeno aldeidico del furfurol, eliminando acqua e formando il composto I, il quale soltanto sotto l' azione dell'acido passa in II e quindi con assimilazione di acqua in III, p. e.; col paraamidofenol:

I. II III.



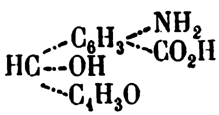
Così pure nell'azione della benzidina o nella reazione sorprendente della β naftilamina, con la quale il passaggio:



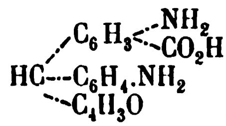
sembra assai probabile. Se con quest' ultima formola si confronta quella della base incolora libera $C_4H_3-C\begin{cases}H\\C_{10}H_6\\NH\end{cases}$ e se si confrontano le formole sopracitate II e III della ossifuranilina e del suo cloridrato, allora si vede molto bene il vero significato del

fatto, che parecchie di queste basi nella salificazione addizionano nuovamente la molecola d'acqua, eliminata nella formazione della base medesima ed inoltre si vede in quale forma questa molecola d'acqua vi si può innestare atomisticamente.

Anche i composti coloranti più complessi possono facilmente essere rappresentati come derivati del furanofenilmetane o del furanodifenilmetane. Rinunziando a dare tutte queste formole, mi contento di citarne soltanto qualcheduna a mo' d'esempio:

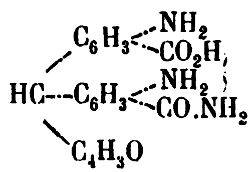


Ac. furamidobenzoico

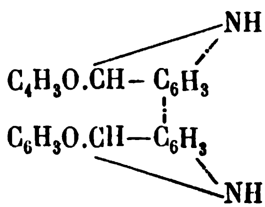


Ac. anilofuramidobenzoico

Amidobenzamide furamidobenzamide

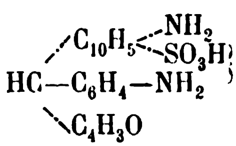


furobenzidina



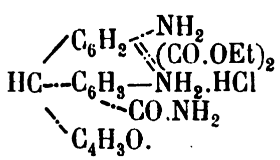
incolora come base libera, essa assimila due mol. d' acqua nella salificazione.

Acido anilofuronaftionico



In un modo simile si presentano anche i svariatissimi altri composti tra furfurol e due basi differenti o con i sali anilici degli acidi amidati aromatici. La combinazione salina tra base ed acido amidato, ammessa in queste formole, è appoggiata dal fatto che questi sali, come tali, possono direttamente entrare in combinazione colorata col furfurol. La colorazione sparisce subito se si scioglie il legame tra base ed acido, per esempio, aggiungendo del carbonato alcalino e la colorazione apparisce di nuovo coll' aggiunta

di acido acetico. A maggior riprova può servire il fatto, che non si ha nessuna colorazione, quando l'anilina si aggiunge alla soluzione furfurolica dell'*etere* di un acido amidato (amidobenzoato etilico, amidoftalato dietilico), appunto perchè in questo caso non si può formare nessuna combinazione salina; ma la massa si colora subito, quando vi si aggiunge dell' acido cloridrico. Al composto tra furfurol, amidoftalato dietilico e cloridrato di amidobenzamide (meta) spetterebbe, per esempio, la formola complicata



Come tutti gli altri questo composto si presenta in forma della solita massa di color verde moscone e si scioglie nell' alcool con color rosso cremisino.

Furono fatti parecchi tentativi per arrivare al furandifenilmetane, partendo dai sali di furanilina ed in questi tentativi sono stato assistito dal sig. A. Vanni. Metodi svariati sono stati adoperati per riuscire nella disamidazione del cloridrato, del solfato, del nitrato, dell'acetato di furanilina, sia mediante l'anidride nitrosa, sia in soluzione acida mediante quantità calcolate di nitrito potassico. Scaldando poscia coll'alcool si ebbe sempre dell'aldeide e sviluppo di azoto. La disamidazione aveva dunque avuto luogo, ma come sembra, insieme ad una decomposizione più profonda. Malgrado i differanti metodi adoperati, non siamo riusciti a separare un composto ben caratterizzato. Sempre si formavano delle sostanze amorfe, alle volte resinose, che rinchiudevano ancora dell' azoto (forse derivati nitrosostituiti) e che non furono ulteriormente esaminate.

Decomponendo *coll'acqua* il prodotto dell'azione dell'acido nitroso sui sali di furanilina, si dovrebbe arrivare a derivati ossidrilici del furanofenilmetano. Ora si conosce una reazione che conduce ai composti, che devono stare vicini a quei derivati ossidrilici, se forse non sono con essi identici. Baeyer (Berichte 1872, p. 26) accenna a composti colorati che nascono, quando una soluzione di fenol, resorcina o pirogallol nel furfurol viene trattata con acido cloridrico concentrato. Nessuno di questi composti simili è stato analizzato. Potevo osservare composti simili anche con altri fenoli o coi loro eteri. Sono solubili nell'ac. solforico concentrato con colore violetto od

azzuro, insolubili nell'ac. cloridrico, solubili nella potassa con colore rosso più o meno intenso. Gli acidi separano dalla soluzione alcalina i composti originali. Così si comporta anche un magnifico derivato furfurolico dell'α naftol, mentre che il β-naftol si comporta del tutto differentemente. Le reazioni studiate da Baeyer si riferiscono unicamente a quelle delle aldeidi sui fenoli.. Ma il ***furfurol*** dà delle reazioni assai intense anche cogli ***alcooli della serie grassa*** in presenza di acido solforico concentrato.

L'alcool etilico dà in queste condizioni col furfurol una sostanza di color rosso violetto. Cogli alcoli omologhi superiori la colorazione cresce d' intensità. [Reazioni magnifiche si hanno col glicole, con la glicerina e con tutti gli zuccheri e con la mannite. Senza dubbio tutti questi corpi sono condensazioni tra furfurol ed alcool con eliminazione di acqua. Sino ad ora ho studiato soltanto i modi di preparazione e di purificazione di questi corpi, ma nessuno di essi è stato analizzato. Intendo più tardi di studiare più particolarmente alcuni pochi di questi corpi, per vedete in quale relazione essi stanno con le basi coloranti del furfurol studiate in questa memoria.

9. *Sperimenti coll'alcool furfurolico.*

Non è facile di conseguire un preparato puro di furalcool mediante l'azione della potassa *alcoolica* sul furfurol. La massa si colora sempre, una parte del furalcool si resinifica e l'acido piromucico colorato richiede per la sua purificazione parecchi trattamenti col carbone animale. I resultati sono i medesimi , anche quando la potassa non viene adoperata in eccesso e persino se essa s'impiega in quantità minore della quantità calcolata. Alla fine trovai la ragione della rapida alterazione dei prodotti nel fatto, ch' egli è lo stesso piromucato potassico, solubilissimo nell' acqua, che in soluzione alcoolica agisce disidratando e condensando sul furalcool. L'applicazione dell'idrato sodico invece del potassico, non condusse a nessun resultato migliore. Ma resultati eccellenti vengono raggiunti, quando si trasforma il furfurol mediante la soluzione ***acquosa*** di potassa e se per ogni operazione non s'impiega più di 10 a 15 c.c. di furfurol.

In una serie di matraccini si mettono 10 gr. di furfurol per ognuno e si aggiunge la soluzione di 5 gr. d'idrato potassico (purificato dall'alcool) in 10 gr. di acqua. La reazione si compie subito con debole riscaldamento e tutto si rappiglia in una poltiglia

di cristalli incolori. Si aggiungono pochi centim. cubi di acqua perchè si sciolga il piromucato potassico, si riuniscono le singole porzioni, si soprasatura coll'acido carbonico e si estrae tre o quattro volte coll'etere. Senza la saturazione coll'acido carbonico, il furalcool non può essere completamente estratto mediante l'etere. La soluzione di piromucato potassico viene ora decomposta coll' acido cloridrico, si raccoglie l'acido piromucico che si depone in cristalli e dalle acque madri si estrae il resto mediante l'etere. Dopo una cristallizzazione coll'aggiunta di carbone, l'acido è puro e se ne ricava quasi la quantità calcolata.

Nell'evaporazione della soluzione eterea del furalcool, quest'ultimo rimane in forma di un liquido giallastro. Se esso si colora in rosso coll'acido amidobenzoico, è segno che contiene ancora un poco di furfurol. In tale caso si agita di nuovo con pochi centim. cubi di potassa leggiermente riscaldata e dopo saturato coll' acido carbonico, si estrae di nuovo coll' etere. La rendita è del 90 per cento della quantità calcolata.

In istato di perfetta purezza il furalcool è senza dubbio incoloro. Col metodo ora indicato si ricava un liquido abbastanza mobile, di colore pagliarino , che a poco a poco si rende più scuro, ma non subisce poi nessuna alterazione.

Il furalcool sciropposo che facilmente si resinifica , quale fu ottenuto da Baeyer trattando il furfurol coll' amalgama di sodio conteneva senza dubbio sin da principio un prodotto di condensazione o una piccola quantità di una sostanza che favorisce la formazione di tali prodotti.

Il furalcool non dà nessuna reazione colorata coll'acido amidobenzoico, colla β naftilamina o col solfito di rosanilina e si distingue perciò nettamente dal furfurol, la cui presenza nel furalcool può in questo modo facilmente essere dimostrata. La reazione più sensibile è quella coll'acido amidobenzoico. Ma il furalcool dà benissimo la reazione rossa coll'anilina associata al suo cloridrato; la reazione è meno intensa di quella simile del furfurol e la colorazione si altera più facilmente in presenza di un eccesso dei reattivi.

Quando si aggiunge una soluzione acquosa concentrata di anilina ad una soluzione acquosa allungata di furalcool, allora nasce in sulle prime un precipitato incoloro, che ben tosto ingiallisce e finalmente arrossa al contatto dell'aria. Il composto è appena solubile nell'acqua, ma si scioglie facilmente nell'alcool. Dai solventi il composto non poteva essere ottenuto in forma meglio caratteriz-

zata. Un preparato semplicemente lavato e rapidamente disseccato nel vuoto dava i seguenti valori analitici:

Da gr. 0,2443 furono ottenuti gr. 0,687 CO_2=0,1872 C=76,7 % e gr. 0,141 H_2O = 0,0156 H = 6,4 %

Il composto corrisponde perciò a

$$C_{11}H_{11}NO = C_5H_6O_2 + C_6H_7N - H_2O$$

richiedendo: 76,3 % C e 6,36 % H.

Quando si impiega una soluzione alquanto concentrata di furalcool, allora la formazione del composto anilico è accompagnata da una parziale condensazione dell' alcool medesimo ed in questo caso il preparato è resinoso e colorato. Il prodotto di condensazione ed il composto anilico mostrano sensibilmente le stesse solubilità e non sono riuscito a separarli.

Un tale preparato condusse ai valori seguenti.

Gr. 0,241 davano gr. 0,6605 C_2O = 0,18014 C.

0,1325 H_2O = 0,0148 H.

Gr. 0,3775 davano c.c. 23,4 azoto a 15°,5 e 755 mm.

= c.c. 22,0 corr. = 0,2763 N.

e perciò in valori centesimali:

	trovato	calcolato
Carbonio	74,75	76,30
Idrogeno	6,11	6,36
Azoto	7,32	8,09

Ma la forte differenza si spiega se si pone mente a ciò che il primo prodotto di condensazione del furalcool

$$2C_5H_6O_2 - H_2O = C_{10}H_{10}O_3.$$

rinchiude soltanto: 67,4 % C e 5,6 % H.

Non si riesce a separare l' anilina dal composto. Anche in questo caso la concatenazione deve avere luogo mediante il nucleo benzinico ed il composto deve essere considerato come

Amidofenilofurometane $C \begin{cases} C_6H_4NH_2 \\ H \\ H \\ C_4H_3O \end{cases}$

se si vuole chiamare

furometane il gruppo $C_4H_3O.CH_3$

di cui il furalcool è appunto il derivato ossidrilico. Il silvane C_5H_6O di Atterberg (Berichte 1880 p. 879) ottenuto dal catrame del Pinus sylvestris e che bolle a 63-64° è forse identico col furometane.

L'amidofenilofurometene si unisce direttamente col cloridrato di anilina, quando si mescolano le soluzioni alcooliche dei due composti. La soluzione si colora in rosso cupo e depone piccoli cristalli verdi, che si sciolgono di nuovo con colore rosso nell'alcool, ma che si decompongono coll'acqua.

Gr. 0,0812 furono decomposti col carbonato sodico nel doppio crogiuolo di platino ed il cloro fu titolato col metodo Volhard. Si consumarono:

$$\text{c.c. } 2{,}75 \text{ di } \frac{Hg\ NO_3}{10} = 0{,}0976\ Cl = 12\ \%$$

gr. 0,0406 consumarono in modo simile:

$$\text{c.c. } 1{,}35 \text{ di } \frac{Ag\ NO_3}{10} = 0{,}0479\ Cl = 11{,}8\ \%$$

Il composto rinchiude perciò molecole eguali di composto anilico e di cloridrato di anilina.

$C_{11}H_{11}NO,C_6H_7N,HCl$ richiede 11,73 % di cloro.

A giudicare dall'aspetto e dal portamento, questo composto è differente dal cloridrato di furanilina. Sino ad ora non me ne sono occupato in un modo particolareggiato e perciò non mi posso pronunziare intorno alla costituzione di questo composto.

10. *Furfurol e pentacloruro di fosforo.*

I composti clorurati $C_4H_3O.CH_2Cl$ e $C_4H_3O.CHCl_2$ avrebbero certamente una importanza particolare, quando si tratta di prodotti di sostituzione del *furometane* $C_4H_3O.CH_3$ e della costituzione di questi composti. Ho tentato di preparare il composto $C_4H_3O.CHCl_2$ mediante azione del percloruro di fosforo sul furfurol. Le due sostanze agiscono fra di loro senza nessuna reazione violenta. In lunghi tubi da saggio furono messi c.c. 3,9 di furfurol per ognuno, raffreddati col ghiaccio. Aggiungendosi a poco per volta il percloruro, soltanto nel primo momento si sviluppa un poco di acido cloridrico, forse per via della presenza di una traccia di acqua. Il liquido si colora in verde scuro e vi si possono poi aggiungere sino

a 10 gr. di percloruro per ogni c.c. 3,9 di furfurol, così che la reazione si compie a seconda dell'equazione:

$$C_4H_3O.CHO + PCl_5 = POCl_3 + C_4H_3O.CHCl_2$$

Il prodotto greggio è un liquido mobile il quale, decomposto coll' acqua ghiaccia, spande un odore intenso come di essenza di senapa, che si riconosce benissimo accanto a quello dei composti fosforati. Del resto non sono riuscito a separare l' ossicloruro fosforico dal diclorofurometane. L'etere, la benzina, il solfuro di carbonio, la ligroina, il cloroformio e l'acido acetico furono adoperati senza resultato. Anche la decomposizione mediante pezzi di ghiaccio, col carbonato sodico, coll'acido ossalico o con sali rinchiudenti dell'acqua di cristallizzazione, ecc. non condussero a nessun risultato migliore.

Il prodotto della reazione, conservato a 0°, entra dopo qualche ora in una reazione violenta. Una parte della massa si trasforma in una massa nera, dura e lucente, mentrechè si sviluppa ampiamente dell' acido cloridrico. Tale trasformazione si ha più lentamente anche nelle soluzioni.

Il prodotto greggio della reazione, liberato di acido cloridrico mediante il carbonato sodico anidro, agisce energicamente sulle basi aromatiche e fa nascere direttamente i cloridrati delle differenti basi coloranti. Agisce direttamente anche sulla *dimetilanilina* con produzione di una sostanza azzurra, facilmente alterabile. Per contraprova fu verificato che non si ha nessuna reazione simile, quando si tratta la dimetilanilina con una mescolanza di furfurol coll'ossicloruro di fosforo.

La massa nera formata per decomposizione, come è stato detto più in alto, si polverizza difficilmente. Bollita coll' acqua cede ad essa dell' acido cloridrico e fosforico. Il residuo, libero di cloro e di fosforo, è insolubile in tutti i solventi ordinarj e brucia con difficoltà. L' analisi eseguita mediante combustione col cromato piombico dava:

$$67{,}3 - 68{,}03\ \%\ C \text{ e } 3{,}2 - 3{,}9\ \%\ H.$$

Questi valori si approssimano a quelli richiesti dalle formole:

$$C_{10}H_6O_3 \text{ con } 69{,}0\ \%\ C \text{ e } 3{,}45\ \%\ H.$$
$$C_{10}H_8O_3 \text{ con } 68{,}2\ \%\ C \text{ e } 4{,}50\ \%\ H.$$

L'analisi di un tale prodotto di decomposizione non può cer-

tamente stabilire per esso una formola. L'analisi fu eseguita unicamente per dimostrare, che l'ossigeno del gruppo furanico non cede nemmeno all'azione del percloruro di fosforo.

La decomposizione del diclorofurometane potrebbe compiersi in due fasi.

$$\text{I.}\quad 2(C_4H_3O,CHCl_2) = 2HCl + \begin{matrix} C_4H_3O-C-Cl \\ \| \\ C_4H_3O-C-Cl \end{matrix}$$

$$\text{II.}\quad \begin{matrix} C_4H_3O\,CCl \\ \| \\ C_4H_3O\,CCl \end{matrix} + H_2O = 2HCl + \begin{matrix} C_4H_3O-C \\ \| \\ C_4H_3O-C \end{matrix} \!\!>\! O$$

Ma probabilmente la sostanza nera corrisponde alla formola di un composto assai più condensato.

11. *Formazione e Saggio del furfurol.*

Voelckel (1851) era il primo a dimostrare che il furfurol si forma anche nella distillazione dello zucchero e del legno ed Heill (*Berichte* 1877, p. 936) trovò delle quantità un poco più grandi di furfurol nei liquidi che passano quando il legno viene scaldato sin verso i 200°. Voelckel il quale diresse una fabbrica di acido pirolegnoso a Solura in Isvizzera ed il quale per questo era indotto a studiare i prodotti delle distillazioni secche , seppe pure che il furfurol passa anche nell'acido acetico ove esso più tardi fu trovato da V. Meyer (*Berichte* 1878, p. 1870). A. Guyard asserisce nel 1884 (*Bull. soc. chim.* 41, p. 289) lo stesso fatto e dimostra, che il metodo classico per la preparazione del furfurol, cioè scaldamento coll'acido solforico allungato, dà questa sostanza con tutti i così detti idrati del carbonio. Greville Williams (1872) e Ugo Mueller (1872) dimostrarono che il legno fornisce furfurol già nello scaldamento coll' acqua a 200°, e lo stesso fu trovato da Foerster (*Berichte* 1883, p. 322) per soluzioni di zucchero dal 20 al 50 $^0/_0$, mantenute per 4 o 5 ore a 100° e per più lungo tempo a 70° o per 12 giorni a 38°.

Ho trovato che la formazione di furfurol nella distillazione secca costituisce una reazione generale e caratteristica di tutti gli idrati di carbonio e per tutti i loro più prossimi derivati. La formazione anche della più piccola quantità di furfurol in questi casi può essere dimostrata con una sensibililà meravigliosa, quando si adopera una mescolanza di volumi eguali di xilidina e di acido

acetico glaciale, alla quale si aggiunge un poco di alcool. Questo reattivo è preferibile all' anilina (che del resto serve pure assai bene) perchè i sali di furoxilidina $C_4H_3O.CH(C_8H_8.NH_2)_2$ sono di colore rosso più intenso di quelli di furanilina e perchè la stessa quantità di furfurol fa nascere una quantità più grande di materia colorante colla xilidina, che non coll'anilina (1).

Voelckel distillando più chilogrammi di zucchero poteva soltanto con difficoltà separare la piccola quantità di furfurol e dimostrare la sua individualità. Ma quando si scalda *un ventesimo di milligrammo* di zucchero in un tubicino da saggio di 6 a 7 centim. di lunghezza sino a principiante decomposizione e quando nei vapori che si sprigionano si immerge una strisciolina di carta da filtro ad una fine bagnata di acetato di xilidina, allora si ha subito il colore rosso intenso del sale di furoxilidina. Se in queste condizioni lo zucchero fornisce l'uno per cento (probabilmente meno) di furfurol, allora si avrebbe qui il saggio di $^1/_{2000}$ di milligr. Si noti però che soltanto una parte di questa quantità partecipa alla reazione rossa sulla strisciolina di carta. Tutti indistinti gli zuccheri, glucosi, amidi, gomme e cellulosi (anche il celluloso al solfito) i glucosidi e persino l' amigdalina azotata ed i corpi affini, conducono alla medesima reazione sensibilissima. Per via della sua sensibilità bisogna avere la più grande cura quanto alla pulizia dei tubicini da saggio. La più piccola scheggia di legno, o filo di cotone e persino la polvere dell' aria raccoltasi in un tal tubicino può dare luogo alla reazione.

Per lo scopo della dimostrazione la reazione si presenta nella sua forma più sorprendente ed elegante nel modo seguente.

Una strisciolina di carta larga circa $^1/_2$ centim. e lunga 5 a 6 centim. viene da una parte bagnata di acetato di xilidina e poi la si fa entrare in un tubicino da saggio, con l' estremo bagnato verso la bocca del tubo. Se ora chiudendo col dito si scalda il fondo del tubo ove si trova la parte non bagnata della cartolina, allora questa imbrunisce ed la piccola quantità di furfurol formato basta per produrre la colorazione rossa intensa all'estremo superiore bagnato col reattivo.

Foerster (l. c.) ha già dimostrato che dalle soluzioni di zucchero in cui s'è formato del furfurol, questo può passare nel vino,

(1) Con una soluzione di acetato di anilina in questo modo preparata fu osservato il passaggio completo in acetanilide nel corso di più mesi ed alla temperatura di soli 15 a 20 gradi.

nella birra, nell'aceto, ove esso alle volte si trova. Ma io sono riuscito a dimostrare che il furfurol si forma spessissime volte nelle operazioni delle nostre cucine domestiche. Esso prende nascimento regolarmente nella confezione delle caramelle e cose simili, nella cottura dei dolci, nella torrefazione del caffè e del cacao, nella cottura di verdura, per esempio, di cavolfiori e forse in quella di ogni celluloso tenero. Si trova pure nel fumo del tabacco, tanto che questo non è impregnato di liquido fortemente azotato, ma anche col tabacco fresco si forma sempre in quantità veramente piccola.

Hlasiwetz (*Ann. d. Chem.* 106, p. 368) ha reso probabile che il furfurol si formi anche nella distillazione secca della ***resina di guajaco***, ma più tardi Schwanert (l. c. 116, p. 285) non l'ha potuto ritrovare. Nondimeno esso si forma ed io l'ho potuto dimostrare con tre prove di guajaco, ma la quantità è talmente piccola che essa forse deve attribuirsi a qualche sostanza estranea o forse ad una traccia di un glucoside che già Kosmann (*Iahresbericht* 1863, p. 557) crede di avervi potuto riconoscere.

L'***acido colalico*** non dà neppure traccia di furfurol ed esso perciò non è un derivato glucosico dell'acido oleico

$$(C_6H_{12}O_6 + C_{18}H_{34}O_2 - 3H_2O = C_{24}H_{40}O_5)$$

come C. G. Lehmann trent'anni fa aveva potuto ammettere dietro una ipotesi intorno alla formazione della bile, ipotesi allora assai bene combinata e fondata anche sopra i fatti da lui osservati.

Non dà neppure furfurol l'*acido meconico* ed esso sicuramente lo darebbe se fosse un derivato del furane, come altra volta si era inclinati ad ammettere.

Non si ha furfurol nella decomposizione ignea nè delle materie grasse, nè dei loro acidi.

Ma furfurol si forma nella distillazione del *piromucato col formiato calcico*, contrario ad una asserzione di Schwanert (*l. c.*); in piccola quantità anche col piromucato calcico solo e persino coll'*acido piromucico* libero ed anche col *mucico*. *Furoina* e *furile* danno la reazione dopo la deflagrazione del loro vapore coll' aria atmosferica; la danno la *furfurina* e l' *idrofurfuramide* se fortemente scaldate in presenza dell'aria atmosferica che allora fornisce l'ossigeno.

Non si ha furfurol colla *piromucanilide* e neppure una traccia

si forma nella distillazione secca del *cloridrato di furanilina*. Quest'ultimo fatto è molto significativo per la costituzione delle basi coloranti del furfurol trattate nella presente memoria.

Firenze. Istituto di studj superiori.

Sulla conducibilità termica del bismuto nel campo magnetico;

nota del prof. AUGUSTO RIGHI.

Ho altra volta dimostrato che l' influenza magnetica produce nel bismuto una notevolissima variazione di resistenza elettrica, e che in pari tempo con questo metallo, il fenomeno di Hall viene prodotto con un'intensità grandissima. Alcuni fisici verificarono questi fatti, e perciò possono considerarsi come acquisti alla scienza; altri poi, recentemente, riscontrarono altre singolari proprietà del bismuto posto nel campo magnetico.

Il nesso che sembra esistere fra la conducibilità elettrica e la calorifica, mi ha condotto a ricercare se anche la conducibilità termica del bismuto fosse alterata dall'azione del magnetismo. Ma la ricerca presenta grandissime difficoltà, che solo adesso credo di essere giunto a superare, mercè una speciale disposizione di coppie termoelettriche, e coll'aiuto di altri particolari artifici.

Mentre però continuo nel mio lavoro, credo ben fatto rendere conto del risultato cha finora ho ottenuto in modo non dubbio.

Ho potuto cioè stabilire che effettivamente la conducibilità d'una sbarra di bismuto posta fra i poli di una elettrocalamita in direzione equatoriale diminuisce notevolmente quando si crea il campo magnetico. Anzi con un campo dell'intensità di circa 4570 unità (C. G. S.), il rapporto fra la conducibilità k' del bismuto esposto all'azione del magnetismo, e la conducibilità ordinaria k del medesimo, è stato il seguente:

$$\frac{k'}{k} = 0{,}878.$$

Un pezzo di bismuto, preparato nello stesso modo della sbarra adoperata prima, e collocato nello stesso campo magnetico, ha mostrato una variazione di resistenza elettrica presso a poco corri-

spondente alla variazione della conducibilità termica. Infatti, dicendo r la resistenza del pezzo di bismuto nelle condizioni normali, ed r' quella che ha, quando è stato portato nel campo magnetico, ho trovato:

$$\frac{r}{r'} = 0,886.$$

Questi risultati devono considerarsi come approssimativi, ma a lavoro finito darò i risultati più esatti che sono in via di ottenere, e descriverò dettagliatamente gli apparecchi adoperati, e la maniera nella quale ho condotto le esperienze.

Rotazione delle linee isotermiche nel bismuto, posto in un campo magnetico;

nota del prof. A. RIGHI.

Nel corso delle mie esperienze, sulla variazione che subisce la conducibilità calorifica del bismuto, quando questo corpo viene posto in un campo magnetico, ho avuto indizi d'un fenomeno di indole rotatoria, analogo al fenomeno di Hall. Con una lastrina rettangolare di bismuto, posta fra i poli d'una elettrocalamità, col suo piano normale alle linee di forza, e le cui estremità sono mantenute a due diverse temperature costanti, ho potuto direttamente constatare, che le linee isotermiche sono girate in senso inverso della corrente magnetizzante; nello stesso modo cioè, in cui vengono girate le linee equipotenziali, allorquando é una corrente elettrica costante, che percorre la lastra, in luogo di un flusso permanente di calore.

I dettagli dell'esperienze saranno dati a lavoro compiuto.

Questo nuovo fenomeno parmi possa render conto delle correnti *termomagnetiche* recentemente scoperte dall'Ettingshausen.

Sulla formazione della xantocreatinina nell'organismo;

del Dr. A. MONARI.

Con ricerche preliminari avevo già dimostrato che le quantità di creatinina sono superiori a quelle della creatina di un terzo e qualche volta della metà.

Avevo però notato che il composto di creatinina e cloruro di zinco precipitava in una massa polverulenta giallastro-pallida, caratteristica, formata di tanti minutissimi cristalli aghiformi, isolati, talora disposti ad X, raramente in granuli ovoidi mammellonati, alcune volte in forme miste poco solubili nell'acqua fredda, più a caldo, insolubili nell'alcool concentrato. Facendone soluzione a caldo per purificarli, mantennero sempre il loro colore anche adoperando carbone animale, solo emanarono un leggiero odore, che rassomiglia alquanto a quello del solfuro di allile. In seguito, da un estratto alcoolico di 8 chilogrammi di carne di cane affaticato, dopo aver separato l'ipoxantina, xantina, carnina, ecc. ricavai, mediante precipitazione con etere, una sostanza di colore giallastro-sporco, la quale avea una spiccata reazione alcalina. Bruciata in presenza di spirali di rame ridotto, le quantità centesimali di carbonio, idrogeno ed azoto non corrisposero alla creatina, nè alla creatinina, ma diedero per il C = 43,51 per l'H = 7,21 per l'N= = 39,09

Più tardi, mentre il prof. Mosso studiava l'azione fisiologica di alcuni componenti chimici dell'organismo, comparve il lavoro di A. Gautier: « Sur les alcaloïdes derivés de la destruction bacté« rienne ou physiologique des tissus animaux, ptomaïnes et leu« comaïnes » ove si nota specialmente una base, la xantocreatinina, che io potei quasi identificare per composizione elementare alla base da me estratta da 8 chilogrammi di carne. Per proprietà fisiologiche, Gautier nota che questa base è velenosa, produce abbattimenti, sonnolenza, estrema fatica, defecazione e vomiti ripetuti; per proprietà chimiche, precipita col cloruro di zinco al pari della creatinina.

Fu allora che sperimentai la creatinina, base energica, allo

scopo di vedere, non tanto come si comportasse nell' organismo, quanto per stabilire sotto qual forma veniva eliminata.

Se ne iniettarono 5 gr. ad un cane, il quale presentò gli stessi fenomeni citati da Gautier. Le urine del cane, dense, di reazione anfibula, diedero quantità tali di azoto, da far supporre già la presenza di una base. Furono trattate con latte di calce seguendo il metodo che adopera Neubauer per estrarre la creatinina sotto forma di composto doppio col cloruro di zinco. Estrassi circa due grammi del composto zincico, il quale si presentava in forma di polvere giallo-citrina finissima, costituita da tanti aghi aggruppati in diverse maniere; non mancò anche la forma mammellonata del composto di cloruro di zinco e creatinina.

La sostanza non è solforata, non reagisce col nitrato d'argento, sopporta la temperatura fin oltre ai 150°, non contiene acqua di cristallizzazione e, bruciando, emana odore di corno.

Seccata venne analizzata, e i risultati della analisi diedero dei numeri, che corrispondono alla composizione centesimale seguente:

	Calcolato	
Trovato	Xantocreatinina $(C_5H_{10}N_4O)_2ZnCl_2$	Creatinina $(C_4H_7N_3O)_2ZnCl_2$
C = 28,36	28,57	26,52
H = 4,27	4,76	3,86
N = 25,89	26,67	23,20.

Si poteva quindi conchiudere che la sostanza ricavata dalle urine fosse quella estratta da Gautier dai muscoli, mista senza dubbio a tracce di creatinina eliminatasi inalterata. Infatti, al microscopio si osservarono anche le forme di creatinina.

Può ritenersi altresì che nel ricambio materiale dell' organismo in seguito alla fatica si produca questa base od altre congeneri, le quali potrebbero probabilmente essere quelle che ne producono gli effetti. Del resto non potrebbero spiegarsi in altro modo le forti quantità del composto col cloruro di zinco, che determinai più volte nei muscoli affaticati, quantità che sono di molto superiori alle quantità di creatina. Questo composto zincico non aveva tutti i caratteri e le proprietà del vero cloruro di zinco e creatinina.

Una esperienza sopra urine di militari stanchi per una marcia di più ore diede infatti risultati tali, che dimostrano senza dubbio trovarsi con la creatinina una notevole quantità di xantocreatinina.

La prima a separarsi col cloruro di zinco è quasi esclusivamente la xantocreatinina di un giallo d'oro chiaro con forme cristalline non affatto diverse da quelle della base ricavata dall'urina del cane suindicato. In seguito man mano si separano altre porzioni, che hanno una tinta gialla sempre meno intensa, finchè si giunge ad avere dei cristalli perfettamente bianchi e che al microscopio mostrano la forma mammellonata del composto di zinco e creatinina.

All'analisi queste ultime porzioni diedero le quantità centesimali della creatinina. La prima porzione invece, purificata, seccata, ed analizzata, diede: per il C=28 05; per l'H=4,35; e per l'N=25,57.

Numeri questi che possono riferirsi piuttosto al composto di cloruro di zinco e xantocreatinina che a quello di creatinina.

Non potei separare esattamente i composti delle due basi nemmeno frazionando le cristallizzazioni; tracce di creatinina vi rimangono sempre unite. Neppure riuscii dopo aver trattato con l'idrato di piombo per eliminare il sale minerale, anzi, dopo tale trattamento, sembra che la xantocreatinina si scomponga in creatinina. Si osservano però nei residui concentrati delle acque di cristallizzazione tracce di una nuova base incristallizzabile, che manda un lievissimo odore di carne putrefatta , che non precipita però più col cloruro di zinco, ma s'intorbida col cloruro di platino e più ancora con quello d'oro ; la tenuissima od incalcolabile quantità non ha permesso maggiore esame.

Torino. Laboratorio di fisiologia.

Sopra due nuovi alcaloidi estratti dalla corteccia di Xanthoxylon senegalense (Artar-root);

dei Dr. GIACOSA e MONARI.

La casa Cristy e Co. di Londra spedì al Laboratorio di Materia Medica dell'Università di Torino una piccola quantità di una radice raccolta sulla costa orientale d'Africa, appartenente al *Xanthoxylon senegalense*, volgarmente detta *Artar-root*. Ecco i risultati delle ricerche fatte sulla corteccia di questa radice.

Una piccola quantità di questa corteccia, tenuta in bocca, la-

scia sulla lingua un sapore bruciante, paragonabile a quello che si ha applicando i poli di una pila elettrica in azione.

Trattando la corteccia ben polverizzata con etere di petrolio (porzione che distilla sotto i 46°) a caldo, ottenemmo un prodotto sotto forma di un olio pesante grasso, che dà sulla lingua il sapose sopradetto.

Col tempo e col riposo, massime se l'olio fu prima emulsionato con un poco d'acqua, si depositano sul fondo del recipiente miriadi di cristalli abbastanza grossi, o isolati, o in masse mammellonate, gli uni e gli altri appartenenti ad una sol forma, cioè tavole prismatiche; questi cristalli vengono separati con qualche difficoltà per pressione fra carta. Sono insolubili nell' acqua, ma solubili nell'etere di petrolio, nell'etere comune, nel cloroformio e nell'alcool concentrato e bollente, da cui per raffreddamento ricristallizzano tosto. Purificati, sono d'aspetto bianco madreperlaceo, untuosi e saponacei al tatto ed insipidi; fondono tra i 120-122-125°, non contengono azoto e trattati coll' acido solforico ed il cloroformio, prendono un color rosso-porpora. Per questi ed altri caratteri e proprietà riteniamo con molta probabilità che si tratti qui di una pseudocolesterina, ma ci riserbiamo di decidere la questione, quando avremo sufficiente quantità di materiale.

L'olio pesante da cui furono separati i cristalli sopradetti, lasciato ancora lungo tempo a sè nel vuoto, non cristallizza più, mantiene sempre il suo sapore bruciante ed ha reazione acida.

È insolubile nell'acqua e vi si comporta come gli olii, cioè dà un'emulsione lattiginosa; è solubile nell'etere e nell'alcool specialmente a caldo.

Seccato sotto campana con acido solforico o nel vuoto, diviene densissimo come una pasta, ma si mantiene trasparente. Esposto all'aria attira lentamente l'umidità, va poco per volta in deliquescenza e torna allora ad essere scorrevole.

Scaldato su lamina di platino volatilizza, brucia con fiamma fuliginosa, manda odore aromatico e di corno bruciato, quindi lascia un carbone di difficile combustione.

Cimentato cogli alcali e coi sali dei metalli alcalini e pesanti non mostra di reagire gran che: forma però come delle emulsioni, ma nulla deposita, neppure dopo lungo tempo; trattati con alcool questi miscugli si ridisciolgono completamente.

L'olio non distilla al vapor d'acqua.

La corteccia, previamente trattata con etere di petrolio, viene poscia ripetuttamente esaurita a caldo in apparecchi a ricaduta con

alcool concentrato e gli estratti alcoolici di un rosso vinoso scuro sono riuniti. Distillato l'alcool per i primi $^2/_3$ ed il rimanente evaporato blandamente lascia un residuo brunastro, d'aspetto resinoso, con reazione acida e sapore schiettamente amaro e non più pungente. Questo residuo viene alcalinizzato con una liscivia di soda diluita e poscia dibattuto accuratamente più volte con etere finchè questo solvente scioglie qualche cosa. Tutti gli estratti eterei riuniti formano un liquido di color giallo brunastro, trasparente, il quale si distilla per i $^2/_3$ circa. Il residuo si tratta con una soluzione alcoolica di acido cloridrico, la quale vi determina tosto la formazione di un precipitato in masse che si depongono lentamente al fondo, lasciando l'etere completamente scolorato; tali masse esaminate al microscopio si mostrano composte di minutissimi cristalli aghiformi disposti variamente a stelle, a ciuffi ed a pennelli. Questo precipitato raccolto, lavato e seccato viene sciolto nell'acqua; si ha un liquido di un giallo splendido, nel quale, versando una soluzione diluitissima d'idrato sodico in lieve eccesso, si determina tosto un precipitato abbondante, fioccoso di color bianco-rossiccio, che si raccoglie al fondo, nel mentre che il liquido si decolora perfettamente.

Questo precipitato raccolto lavato ed asciugato, si manifesta amorfo, appena solubile nell'acqua, a cui comunica reazione alcalina; si scioglie nell'alcool sopratutto se caldo, nell'etere e nei solventi degli alcaloidi; le sue soluzioni mostrano una certa fluorescenza. Una piccola porzione messa sulla lingua ha un sapore debolmente amaro e come metallico astringente. Scaldato in un piccolo tubicino incomincia ad imbrunire verso i 210°, sopra i 250° manda fumi bianco-giallicci di un odore piridinico e si vede allora salire sulle pareti un liquido oleoso nero, che a più alta temperatura brucia, lasciando però per tutto il tubicino un carbone metallico splendente e di difficilissima combustione. Scaldato su lamina di platino imbrunisce, fonde, brucia con fiamma fuliginosa, manda odori aromatici e di corno bruciato e lascia pure un carbone difficilmente combustibile. Dà tutte le reazioni dell'azoto, non contiene zolfo e non lascia ceneri. Cogli acidi cloridrico, nitrico e solforico forma composti gialli ben cristallizzati, i quali precipitano con tutti i reattivi generali degli alcaloidi, dando un magnifico cloroaurato e cloro-platinato.

Questi caratteri dimostrano senz'altro che la sostanza estratta è una vera e propria base organica.

Le prime analisi fatte allo scopo di determinare la composi-

zione elementare della nuova base e dei suoi sali non diedero risultati soddisfacenti. Il divario fra le cifre non era grande, ma superiore sempre ai limiti degli errori ed alle differenze fra i risultati delle varie analisi di uno stesso preparato. La spiegazione di questo comportamento l'avemmo quando potemmo constatare che nella corteccia di Artar-root si contengono due alcaloidi, che entrambi passano nell'estratto alcoolico, vengono sciolti dall' etere e precipitati coll'acido cloridrico. Questi alcaloidi sono estremamente affini nelle loro proprietà, precipitano insieme alcalinizzando le soluzioni dei sali, hanno sali egualmente colorati in giallo vivo, che si comportano analogamente coi solventi; motivo per cui, malgrado che si lavassero e si purificassero i singoli preparati non si potevano mai avere isolati.

La separazione completa dei due alcaloidi si ottiene facilmente mediante l'azione dell'acqua calda sul precipitato dell'alcaloide ottenuto trattando con idrato sodico la soluzione acquosa del cloridrato. La massima parte della massa alcaloidea è insolubile nell'acqua calda; una parte invece vi si scioglie con una bella tinta rosso sangue e cristallizza a freddo in splendidi aghi o sottili tavole lunghe parecchi millimetri, tinte anch' esse del medesimo colore sanguigno intenso. La parte insolubile nell'acqua calda (alcaloide A) è amorfa, dà coi principali acidi dei bei sali gialli, cristallizzati; la parte solubile in acqua calda (alcaloide B) è cristallizzata, dà dei sali gialli cristallizzati, i quali sono somigliantissimi ai sali dell'alcaloide A. L' alcaloide B esiste in quantità del 0,3 $^0/_{00}$ e perciò non si poterono eseguire analisi nè di esso nè dei suoi sali. Quello A è contenuto in proporzioni maggiori (1 $^0/_{00}$) e colla quantità di radice ricevuta ne preparammo una certa quantità con cui intraprendemmo delle ricerche.

Alcaloide A = *Cloridrato.* — Si ottiene versando poche gocce di una soluzione alcoolica di acido cloridrico in una eterea dell'alcaloide. Tosto si precipita il sale in una massa compatta formata di minutissimi cristalli aghiformi e l'etere rimane colorato appena di un giallo sbiadito. È solubile nell'acqua fredda specialmente se non è acida, ma molto più nella calda, è solubilissimo nell'alcool ed insolubile nell'etere. Dall'acqua cristallizza in aghi microscopici, molto meglio si deposita dall' alcool, cioè in mammelloni, che al microscopio appaiono formati di tanti prismi allungati a base quadrata, disposti a fasci, a stelle ecc. Ha un sapore fortemente e persistentemente amaro; esposto ad un calore prolungato anche debole imbrunisce assai, va perciò seccato sotto campana con acido sol-

forico o nel vuoto. Portato rapidamente ai 170° incomincia a fondere imbrunendosi allora appena ed è tutto fuso ai 182° in un liquido oleoso che risolidifica per raffreddamento. Non contiene acqua di cristallizzazione e si direbbe alquanto igroscopico.

Nitrato. — Può prepararsi tanto direttamente da una soluzione eterea dell'alcaloide , quanto da una soluzione acquosa del cloridrato. Nel primo caso si ricupera tutto il sale e l' etere rimane perfettamente scolorato e nel secondo se ne ha la maggior parte, poichè in eccesso d'acido il nitrato è assai poco solubile nell'acqua, molto meno del cloridrato. A caldo si scioglie assai bene e ricristallizza per raffreddamento in aghi sottilissimi fusiformi. È solubilissimo nell'alcool. È pure amarissimo, resiste al calore meglio del cloridrato e fonde ai 215-220° in un liquido brunastro oleoso.

Solfato. — Si prepara come i precedenti ed ha comuni con essi i caratteri e le proprietà, solo che è più solubile del nitrato e più stabile d'ambedue.

Cloroplatinato. — Si prepara da una soluzione acquosa del cloridrato, ma meglio da una soluzione alcoolica. È insolubile nell'acqua, insolubilissimo nell'alcool e nell'etere. Cristallizza in tavole prismatiche gialle disposte a ventaglio, a ciuffi, che ricordano molto i cristalli di creatina. Resiste ad altissime temperature senza alterarsi neppure nel suo colore. A fuoco nudo imbrunisce, fonde, si rigonfia, brucia e lascia un carbone spugnoso, che si distrugge con molta difficoltà.

Ci riserviamo di pubblicare più tardi le cifre ottenute nelle analisi di questi sali e dell'alcaloide puro. Per questo attendiamo un nuovo invio di sostanza, che ci permetta di ottenere del nuovo materiale in quantità sufficiente, onde poter anche studiare l'alcaloide B. Per ora ci basti il dire che dai risultati ottenuti e dalle reazioni, che pubblicheremo in una memoria *in extenso*, abbiamo ragione di ritenere che i due alcaloidi non sono identici a nessuno dei conosciuti.

E completiamo questi pochi cenni chimici, annunziando l' azione fisiologica che venne appena cominciata a studiare.

Per l'alcaloide A si trovò irritazione muscolare con coagulazione della miosina e disturbo nei movimenti analogo a quelli prodotti dalla veratrina.

Sul cuore si ha un grande ritardo nei battiti, con apparente aumento della energia delle contrazioni. Il ritardo è indipendente dal vago e dagli apparecchi d'arresto cardiaci e non viene modificata dall' atropina. Il cuore resiste a lungo all' azione di questo alcaloide.

Mutamenti della composizione chimica dei muscoli nella fatica;

del

Dr. A. MONARI.

Già fino dall'anno scorso estrassi dai muscoli affaticati e dalle orine di individui stanchi una nuova base, affine alla creatinina, cioè la xantocreatinina, che Gautier (1) aveva ricavato quasi contemporaneamente a me dai muscoli freschi; osservai pure che la creatinina iniettata nell' organismo si trasformava in xantocreatinina (2).

Le ricerche sui muscoli affaticati le avevo già incominciate fino dal gennaio 1885. E innanzi aveva anche esaminato il comportarsi degli estratti carnosi, trattati in diversi modi, per istabilire con precisione le singole quantità delle sostanze che si ricavano dal muscolo in riposo, specialmente la creatina e la creatinina, essendo che i diversi sperimentatori che fin qui si sono occupati non sono ancora d' accordo su di esse. Espongo perciò innanzi le prime ricerche. In queste indagini mi sono sempre servito dei muscoli del cane. Cercai di operare su piccole porzioni, perchè riescissero meglio le manipolazioni ed ogni esperienza la divisi in due saggi eguali, allo scopo prima di controllare i risultati dell'uno con quelli dell'altro ed in secondo luogo per ricavare sostanza sufficiente da essere al bisogno analizzata. Ecco una di queste esperienze.

Il 23 dicembre 1884 si uccise un cane grosso, di età media, ben nutrito e perfettamente in riposo.

Ancor caldo si staccarono tutti i muscoli e tosto finamente triturati con una macchinetta a coltelli taglienti si divisero in più

(1) *Bull. de l'Accad. de Médec. Paris.* Gennaio 1886.
(2) Rend. R. Accad. Lincei, Ottobre 1886.

porzioni di 500 gr. l'una, sei delle quali furono fatte macerare nel doppio loro peso di acqua per un paio d'ore circa, alla temperatura fra i 50-60° e filtrate per tela in 6 distinti palloni bene pressate, furono ancora trattate per altre due volte con acqua calda ed i secondi liquidi furono uniti ai primi.

Erano alquanto rossi ed avevano reazione manifestamente acida. Portati rapidamente all'ebollizione si separò da ognuno l'albumina solubile e la poca emoglobina e si ebbero liquidi bastantemente limpidi, di un colore giallliccio.

Si procedette in tre distinti modi:

Due di questi liquidi, messi in ampie capsule, furono senz'altro fatti evaporare blandemente, agitando di continuo fino a consistenza sciropposa.

Altri due furono trattati con una soluzione concentrata di idrato di bario fino a reazione alcalina secondo il processo Liebig (1) e filtrati e separato accuratamente l'eccesso di barite furono messi ad evaporare lentamente come i primi.

Gli ultimi due furono trattati secondo il processo Neubauer (2) con una soluzione di acetato basico di piombo, avendo avuto riguardo di versare quel tanto che abbisognava finchè si fosse formato un precipitato e separati così i fosfati e le traccie di solfato ed eliminato poscia il piccolo eccesso del piombo con gas solfidrico, i due liquidi furono messi ad evaporare come i precedenti.

Si esperimentò anche un quarto processo, cioè quello di Staedeler (3). Altre due porzioni di muscolo, di 500 gr. l'una, furono fatte digerire a bagno maria con 600 o 700 c. c. di alcool ordinario, si filtrarono, si ripeterono una seconda ed una terza macerazione, si unirono insieme i liquidi, si distillarono per la massima parte ed i rimanenti vennero evaporati blandemente. Ai residui, ripresi con acqua, si aggiunse acetato di piombo in lievissimo eccesso; separati i fosfati e poscia l'eccesso del piombo con gaz solfidrico, i liquidi furono messi nuovamente ad evaporare fino a giusta concentrazione.

I risultati che ottenni procedendo nei diversi modi suesposti furono i seguenti:

I primi due estratti messi semplicemente ad evaporare, forni-

(1) *Ann. d. Chem. u. Pharm*, t. LXII, p. 257, ed *Ann. de Chim. et de Phys.* (3) t. XXIII, p. 129.

(2) *Ann. d. Chem. u. Pharm.*, t. CXXXVII, p. 288, e *Zeitschr f. analyt. Chem.*, 1863, t. I, p. 22.

(3) *Journ. f. prakt. Chem.*, t. LXXII, p. 256, e *Müll. Arch.*, 1856, p. 37.

rono residui sciroppposi bruni con acidità marcatissima e di un odore di carne arrostita, per quanto la temperatura fosse stata bassissima e si fossero rimossi continuamente i liquidi.

Le quantità di creatina e quelle di creatinina, che si ricavarono da un estratto e dall'altro, non s'accordarono rispettivamente tra loro, quelle della creatinina poi superarono fortemente quelle della creatina. Si ricavò pure molto fosfato acido di potassio, che si depose in magnifici cristalli ottaedrici, alcuni de' quali anche assai grossi.

I due estratti trattati colla barite, per quanto fastidiosa fosse stata la loro evaporazione a causa di quelle pellicole che vanno continuamente formandosi alla superficie, nondimeno fornirono due residui appena giallicci, di reazione alcalina.

Da questi si separarono a capo di due giorni circa una massa di magnifici cristalli prismatici e di lamelle larghe romboidali ed anche rettangolari. Raccolti in due distinti filtri previamente pesati, lavati con alcool e seccati a 100°, risultarono in peso, il 1° di gr. 1,052, pari a gr. 1,196 di creatina cristallizzata, ed il 2° di gr. 0,795 pari a creatina cristallizzata gr. 0,904, cioè 0,239—0,181 per 100 di muscolo.

La differenza è assai sensibile tra un saggio e l'altro fatti contemporaneamente. Il prodotto era piuttosto bianco e ricristallizzato scemò alquanto; seccato ed analizzato fornì 30, 95 per $^0/_0$ d'azoto, mentre per la creatina si calcola 32,06; ma le acque madri riunite lasciarono col tempo depositare ancora alcuni cristallini o tavolette trasparenti, quasi incolore, con l'apparenza delle forme di sarcosina. Infatti raccolti e pressati fra carta, se la piccola quantità non permise una combustione, fu accertato però il sapor dolce manifesto della sarcosina e furono assodate le sue reazioni, una coll'acetato di rame che forní un bel colore bleu scuro e l'altro coll'acido solforico, che in presenza di alcool concentrato, precipitò una massa polverosa bianca, la quale al microscopio presentò tutte le forme del solfato di sarcosina.

E si ebbe anche indizio di un altro prodotto di scomposizione, la metilidantoina, poichè venne ridotto il nitrato mercuroso e sciolto l'ossido d'argento; con questo poi si vide al microscopio la forma caratteristica che assume la metilidantoina.

Finalmente si ricercò la creatinina; dopo d'avere evaporato l'etere, le acque madri furono trattate con cloruro di zinco e messe sotto campana con acido solforico; si formò col tempo qualche piccola incrostazione e qualche mammellone, ma la quantità era insignificante per tenersene calcolo.

Gli estratti trattati secondo il metodo Neubauer diedero risultati più soddisfacenti.

I residui delle evaporazioni erano poco densi, appena colorati di un giallo pallido ed ambedue acidi, il 2° però più del 1°.

Tenuti in luogo fresco, a capo di tre o quattro giorni cristallizzò da ognuno tutta la creatina. Decantate con cautela le acque madri alquanto sciroppose ma limpide, i cristalli bianchi, trasparenti ed alcuni lunghi un mezzo cm. furono raccolti su due distinti filtri previamente pesati e furono lavati con alcool. Seccati a 100° risultarono in peso il 1° di gr. 1,468 pari a gr. 1,670 di creatina cristallizzata ed il 2° di gr. 1,320 pari a gr. 1,501 di creatina cricristallizzata, cioè 0,334 — 0,300 per 100 di muscolo.

Il prodotto era bianchissimo , una piccola porzione bruciata non lascio residuo. Analizzato, fornì le quantità centesimali della creatina.

Le acque madri sciroppose furono questa volta tenute separate, per vedere se le quantità di creatinina erano in correlazione con quelle di creatina. Frattanto sotto campana con acido solforico non lasciarono più deporre altri cristalli. Saggiate per la sarcosina e per la metilidantoina non si ebbe indizio alcuno della loro presenza. Diluite allora 3 o 4 volte con alcool concentrato, si formò tosto un intorbidamento lattiginoso, vennero filtrate e si aggiunsero poscia a ciascuna alcune gocce di una soluzione alcoolica e concentrata di cloruro di zinco e si lasciarono in riposo. Dopo una notte si formarono sulle pareti dei recipienti abbondanti incrostazioni, che non aumentarono successivamente; raccolte quindi su filtri pesati e seccate a 100° risultarono in peso per la 1ª porzione, di gr. 0,450 di composto doppio di creatinina e cloruro di zinco, pari a gr. 0,281 di creatinina, e per la 2ª porzione di gr. 0,755 di composto doppio, pari a gr. 0,471 di creatinina, cioè 0,056 — 0,094 per 100 di muscolo.

Le due esperienze di confronto sul medesimo muscolo , come si vede non concordano molto , però fu notato nella porzione che ha fornito maggior quantità di creatinina un' acidità più marcata che non nell' altra e la stessa porzione ha fornito anche minor quantità di creatina.

Heintz (1) veramente non dà troppa importanza alla creatinina ritenendola un prodotto di derivazione della creatina in seguito

(1) Poggend. *Annal.*, 1847, t. LXX, p. 476.

alle manipolazioni del succo acido carnoso. Liebig (1) però non divide l'opinione di Heintz, poichè gli acidi minerali di quella concentrazione degli acidi organici anche a caldo non modificano la creatina, neppure l'acido cloridrico concentrato a freddo. Neubauer (2) invece tornò a dimostrare la facile trasformazione mediante alcune gocce di acido acetico su grande volume di soluzione di creatina da evaporare. Lo stesso Neubauer e Nawrocki (3) assicurano anche che per una ebollizione prolungata con semplice acqua la creatina si trasforma parzialmente in creatinina. Borszczow (4) in opposizione a tutti quanti crede invece che nel muscolo in origine si trovi creatinina, la quale nel ricambio si trasformi in creatina.

Lasciando a parte le vedute di Borszczow, volli assicurarmi anch'io se l'acidità de' muscoli veramente avesse un' azione sulla creatina. Si osservò già come dall' estratto semplice di muscolo, senza alcun previo trattamento, si fosse separata assai più creatinina che non creatina ed una notevole quantità di fosfato acido di potassio; volli precisamente provare l' azione di questo ed i risultati che ebbi, mi sembrarono di un qualche interesse. Non ricorsi che agli stessi prodotti ottenuti nelle esperienze antecedenti, cioè a creatina purificata ed analizzata ed a fosfato acido ricristallizzato in magnifici ottaedri. Una soluzione concentrata della prima fu tenuta all' ebollizione paracchio tempo con una soluzione concentrata del secondo, quindi separata quella creatina e quel fosfato che per raffreddamento ricristallizzarono, al liquido neutralizzato esattamente con ammoniaca furono aggiunte poche goccie di una soluzione neutra e concentrata di cloruro di zinco; separato subito il fosfato di zinco formatosi, ii liquido fu lasciato a sè; dopo una notte si depositarono alcuni piccoli globuli ovoidi e cristallini isolati, che furono riconosciuti pel noto composto della creatinina.

Ho potuto poi osservare, per altre esperienze posteriori, che una cristallizzazione di creatina, lasciata in seno al liquido sciropposo lievemente acido, dopo lungo tempo, sparisce completamente, senza che sia avvenuta alcuna putrefazione; il liquido si mantiene sempre di un giallo pallido e limpido, perde solo l'acidità ed acquista una marcata reazione alcalina e saggiato allora con cloruro di zinco, fornisce un'abbondantissima cristallizzazione. Ma anche dopo due o tre giorni, che sia cristallizzata tutta la creatina, se

(1) L. c.
(2) L. c.
(3) L. c.
(4) *Würzb. naturw. Zeitschr.*, 1861, t. II, pag. 65.

questa soggiorna nel suo liquido, si vede egualmente ad occhio nudo che i cristalli diminuiscono sensibilmente.

Visto e confermato che un'acidità qualsiasi trasforma parzialmente la creatina in creatinina è necessario adunque di evitarla per quanto è possibile. Siccome gli estratti carnosi sono sempre acidi e secondo il processo Neubauer diventano anche di più, così io pensai di tenerli neutralizzati, con traccie di ammoniaca, specialmente durante la loro concentrazione, ed infatti i risultati che ebbi furono molto migliori.

Dei due estratti trattati secondo il processo Staedeler dirò subito che le quantità di creatina e creatinina che si ricavarono furono di molto inferiori a quelle ottenute col processo Neubauer; l'alcool coagula subito ed indurisce troppo la fibra muscolare, perchè non possano più estrarsi le sostanze solubili; del resto ha gli stessi inconvenienti del processo Neubauer.

Il 5 gennaio 1885 fu ucciso un altro cane in istato di riposo, giovane e del peso di kg. 4 e gr. 50. Furono staccati subito 500 gr. di muscoli privati il più possibile dei grassi, dei tendini e delle aponeurosi e triturati finamente furono divisi in due porzioni di 250 grammi.

Ambedue furono trattate secondo il metodo Neubauer, avendo speciale riguardo di concentrare gli estratti neutralizzandoli.

I risultati furono soddisfacenti per la prima porzione e s'accordarono presso a poco con quelli del muscolo del cane precedente trattato in egual modo, cioè s'ebbero gr. 0,7385 di creatina secca a 100°, pari a gr. 0,8400 di creatina cristallizzata, cioè 0,336 per 100 di muscolo.

Per la creatinina s'ebbero gr. 0,2150 di composto di zinco, pari a creatinina gr. 0,1342, cioè 0,054 per 100 di muscolo.

Però non così soddisfacenti furono i risultati dell'altra porzione, l'estratto della quale ancora albuminoso fu lasciato a sè per una notte, onde dar tempo ai grassi di raccogliersi alla superficie per separarli. La mattina emanava già odore sgradevole di gaz solforato; trattato identicamente come il primo, si ebbe un rendimento di creatina inferiore assai e sensibilmente superiore quello di creatinina; nel residuo si constatarono anche traccie di sarcosina.

Altre esperienze hanno meglio dimostrato che non devesi, neppur brevemente, frapporre tempo tra l'estratto e la coagulazione dell'albumina, perchè gli elementi solubili subiscono rapidamente

delle trasformazioni, ciò venne fatto per i grassi, ma si è anche osservato che coll'acetato di piombo non arrecano alcun disturbo alla separazione della creatina (1).

Il 10 gennaio 1885 intrapresi altre esperienze su di un cagnolino pure in riposo, giovane e del peso di kg. 6 e gr. 550.

Si fecero dei brodi con 2 porzioni di 250 gr. di muscolo l'una, che servirono per la determinazione della creatina e creatinina.

Dalla prima porzione si ottenne gr. 0,7186 di creatina secca a 100° e dalla seconda gr. 0,7274 cioè in media gr. 0,7230 pari a gr. 0,8223 cristallizzata colla sua molecola d'acqua, ovverosia gr. 0,329 di creatina per 100 di muscolo.

Risultò per la creatinina dalla 1ª porzione gr. 0,1975 di composto doppio col cloruro di zinco secco a 100° e dalla 2ª gr. 0,2765 cioè in media gr. 0,2370, e dedotto il sale minerale, gr. 0,1480 di creatinina, pari a 0,06 per 100 di muscolo.

Trascrivo in una piccola tavola i risultati fino ad ora ottenuti sui muscoli dei cani in riposo valendomi del metodo Neubauer.

TAVOLA I.

	DATA	Quantità di muscolo impiegato	CREATINA cristalliz.		CREATININA	
				p. 100		p. 100
(2)	1884 23 Dicembre	gr. 500	gr. 1,6700	0,334	gr. 0,2810	0,056
(2)	»	» »	» 1,5017	0,300	» 0,4710	0,094
	1885 5 Gennaro	» 250	» 0,8400	0,336	» 0,1342	0,054
(3)	10 »	» »	» 0,8223	0,329	» 0,1480	0,060

Le quantità centesimali di creatina cristallizzata, trovate da altri sperimentatori nei muscoli nel cane in riposo, sono:

0,061	(?)	Zalesky	(4)
0,170		Nawrocki	(5)
0,223		Voit	(6)
0,248		»	

(1) Liebig, l. c.

(2) Due determinazioni sullo stesso muscolo.

(3) Media di due determinazioni sullo stesso muscolo.

(4) *Uber den uräm. Process. u. die Function der Niere*, 1865.

(5) *Zeitschr. f. analyt. Chem.*, t. IV, p. 330, e *Centralb. f. d. med. Wiss.*, 1865, n° 27, p. 416.

(6) *Zeitschr. f. Biolog.*, t. IV, 1868, p. 77.

Varie sono le quantità di creatina che si riscontrano nei muscoli in riposo di diversi animali, come varie le determinazioni di sperimentatore a sperimentatore sui muscoli di uno stesso animale. Tutti sono d'accordo però che i muscoli del pollo e dei volatili in genere ne contengono di più. Liebig e Gregory (1) furono i primi che diedero la quantità centesimale per il pollo, per il piccione, per il merluzzo, per la volpe, per il bue e pel cavallo, quindi Staedeler, Bloxam, Halenke, Neubauer e Voit ancora pel bue e pel vitello, Scherer e Halenke pel cavallo. Neubauer pel montone e maiale, Nawrocki, Sarokin e Voit per le rane, lo stesso Nawrocki, Sczelkow e Zalesky ancora pel pollo, Nawrocki, Voit ed Hofmann pel coniglio, Voit ancora per la volpe e Zalesky per l' oca; per l'uomo la diedero Schlossberger, Hofmann e Halenke (2).

La creatinina è trascurata nei muscoli, nulla o poco dicono gli sperimentatori; si sa che è in quantità minima: Liebig la trovò per il primo, ma è considerata generalmente come derivata dalla creatina nelle manipolazioni e viene computata perciò nella determinazione quantitativa di questa.

Tuttavia Sarokin (3) la determinò nei muscoli di rana e trovò gr. 0,05. Secondo Nawrocki (5) invece è in quantità microscopica. Voit (4) ammettendola però come prodotta dalle manipolazioni, trovò gr. 0,0666 pel muscolo di rana, 0,0197 pel muscolo di vitello e gr. 0,0384 pel cuore dello stesso. Demant (6) ne trovò più di tutti per i muscoli pettorali del piccione.

Conchiudo da queste esperienze preliminari sui muscoli dei cani in riposo:

1. Che non è vero che il muscolo allo stato di riposo sia alcalino o neutro secondo du Bois-Reymond (7), ma acido come osservarono pure recentemente Battistini e Moleschott (8) e se ne ricava molto fosfato monopotassico.

2. Che questo ha un'azione sulla creatina al pari di altri acidi e la trasforma parzialmente in creatinina.

3. Che anche coll'acetato basico di piombo, secondo Neubauer,

(1) L. c. e *Ann. d. Chem. u. Pharm.*, t. LXIV, p. 100.
(2) Voit l. c.
(3) *Arch. f. path. Anat.*, 1863, t. XXVIII, p 544.
(4) L. c. e *Centralbl. f. d. med. Wiss.*, 1866, n. 40.
(5) L. c.
(6) Hoppe-Seyler, *Zeitschr. f. physiol. Chem.*, t. III, p. 381.
(7) *Monatsb. d. Berliner Akad.*, 1859, p. 288.
(8) *Atti R. Acc. Scienze Torino*, vol. XX, Disp. I, novembre 1884.

si ha sempre un residuo acido e la creatinina è sensibilmente in rapporto diretto con tale acidità.

4. Che però, avendo cura, di neutralizzare detta acidità, il metodo Neubauer è quello che fornisce risultati più soddisfacenti.

5. Che è da escludersi affatto il processo Staedeler per insufficienza d'estrazione e quello colla barite, poichè si generano prodotti di scomposizione conosciuti, cioè la sarcosina, e forse la metilidantoina a spese della creatina e della creatinina.

6. Finalmente che la quantità media di creatina nei muscoli in riposo è di 0,325 % e quella di creatinina di 0,066 %.

Il 22 gennaio 1885 intrapresi le prime ricerche sui muscoli dei cani affaticati.

Un grosso cane di età media, vispo e del peso di kg. 20, venne affaticato nell' apparecchio girante del Prof. Mosso (1), facendogli percorrere 135 km. Fu tolto dalla ruota solo quando non andava più innanzi e si lasciava trascinare; messo a terra non si reggeva più sulle gambe posteriori, ricusò il cibo e l'acqua, e subito dopo fu ucciso.

Il sangue delle arterie era oscuro come venoso, il contenuto dello stomaco era poco ed acidissimo, anche l'orina nella vescica era in piccolissima quantità ed alcalina (2). Aperto il torace fu staccato subito il fegato e gettato nell'acqua bollente per la ricerca del glicogeno. Si pubblicheranno a parte queste ricerche *del glicogeno nel fegato rispetto alla fatica*.

Furono presi 1000 grammi di muscolo, privo il più possibile di tendini, grassi ecc., scelto qua e là nel dorso, nel torace, nelle estremità, ecc,; era floscio, di un rosso oscuro e la rigidità in un pezzo tenuto a parte non comparve che dopo due ore e più. Triturato subito si ebbe una poltiglia piuttosto molle e viscosa, e divisa in quatto porzioni di 250 gr. l'una, si prepararono altrettanti estratti acquosi.

Separata tosto coll'ebollizione l'albumina e l'emoglobina, i liquidi non apparvero di un giallo pallido come i normali, ma alquanto più carichi di colore ed un poco torbidi. Vennero trattati con acetato basico di piombo e filtrati se ne eliminò il piccolo ec-

(1) Ug. Mosso, *Influenza del sistema nervoso sulla temperatura animale*. R. Accademia di Medicina. Torino, fasc. 10, 11, 12, 1885.

(2) V. Aducco, *La reazione dell'orina in rapporto con il lavoro muscolare. Giornale della R. Accademia di Medicina di Torino*, 1887, n° 1-2.

cesso; si fecero quindi evaporare lentamente, per la determinazione della creatina e creatinina. Le altre operazioni furono identiche alle già citate, non avendo trascurato mai di neutralizzare i liquidi acidi che si concentravano.

I risultati furono i seguenti:

Per la creatina secca a 100°

Dalla 1ª porzione = gr. 0,2830
» 2ª » = » 0,2950

$$\left.\begin{matrix}0{,}2830\\0{,}2950\end{matrix}\right\} = \frac{0{,}5780}{2} = 0{,}2890$$

= 0,3287 cristall. = 0,131 %.

Per la creatinina secca a 100°

Dalla 1ª porz. comp. zinc. = gr. 1,9820
» 2ª » » » = » 1,9680

$$\left.\begin{matrix}1{,}9820\\1{,}9680\end{matrix}\right\} = \frac{3{,}9500}{2} = 1{,}9750$$

= 12330 creatinina = 0,493 %.

Ecco i risultati centesimali riuniti:

TAVOLA II.

	Per 100 di muscolo
Creatina	0,131
Creatinina	0,493

Dall'analisi del clorozincato risultò che non era tutto costituito di creatinina, ma per una parte di xantocreatinina da me già notata altrove. Si osservò meglio in seguito questo fatto, poichè avendo riunite tutte le porzioni di clorozincato ricavato dai muscoli affaticati ed avendole fatte ricristallizzare, raccogliendo frazionatamente i prodotti che si depositarono, il primo di questi fornì all' analisi delle cifre che s'accordarono perfettamente con quelle del clorozincato di xantocreatinina e si potè anche stabilire che la quantità rispetto alla creatinina è nella proporzione di 1 a 10.

Togliendo adunque la piccola quantità del composto nuovo che si forma, si vede in un primo esperimento, in cui il muscolo è estremamente affaticato, come la quantità di creatina scemi, e come aumenti notevolmente invece quella di creatinina.

Anche Sarokin (1) osservò questo fatto, sperimentando sui muscoli

(1) L. c.

di rana rigidi o tetanizzati di confronto con i freschi ed in riposo, e se i risultati non s'avvicinano esattamente, per la gran quantità nel nostro caso di creatinina, sono però sempre d' accordo per la diminuzione della prima e per l'aumento della seconda.

Voit (1) tetanizzando i muscoli di rana trovò pure diminuzione di creatina e meno ancora nei muscoli in piena rigidità cadaverica; fin qui si è d'accordo, ma egli poi non trovò l'aumento della creatinina, che anzi nel tetano scema e nella rigidità scompare affatto. Ripetendo le esperienze sui muscoli volontari del vitello freschi e su quelli irrigiditi ed acidi ed anche sul cuore fresco e rigido, confermò le sue osservazioni. Egli fu d'avviso adunque che la creatinina non si produca con la fatica dalla creatina, quantunque non escluda che *per effetto del tetano o della rigidità parte della creatina si trasformi in un altro corpo che egli non ravvisa per creatinina, ma che ne ha molta somiglianza.* Ritenne la piccola quantità di creatinina , che si rinviene nei muscoli freschi , come un prodotto accidentale per effetto di alte temperature , evaporazioni prolungate, ecc., dimostrò che la diminuzione della creatina, prodotta dalla rigidità o dalla contrazione , non sia dovuta ad altro che ad un principio di fermentazione e conchiuse finalmente che la quantità di creatina e creatinina non aumenta per effetto del lavoro, ma diminuisce, e quest'ultima anzi va scomparendo.

Le ricerche fatte sul muscolo affaticato diedero adunque risultati troppo interessanti , perchè tardassi ad instituire tosto altre esperienze.

Il 3 marzo 1885 s' incominciarono contemporaneamente due esperienze di confronto, una sui muscoli di cane in riposo e l'altra su quelli di cane affaticato. Ambedue gli animali erano di età media, sani e ben nutriti, il primo in perfetto riposo pesava kg. 20 e gr. 500 ed il secondo, che percorse 92 km. ed era assai stanco, pesava kg. 25 e gr. 500.

Non appena uccisi si presero tutti i muscoli degli arti posteriori e finamente triturati furono divisi in parecchie porzioni di 250 grammi. Gli estratti del muscolo normale avevano una leggera tinta rosea ed erano acidi, quelli del muscolo affaticato invece erano alquanto più colorati, torbidi e marcatamente acidi. Separate all' ebollizione le albumine solubili , si ebbero liquidi abbastanza limpidi, i secondi però di tinta gialla più carica dei primi.

Le determinazioni questa volta le estesi anche al glicogeno ed

(1) L. c.

allo zucchero, ma esporrò tali ricerche, come quelle per la sarcina, la xantina, la metilidantoina ecc., nella seconda parte di questo lavoro.

Raccolgo nella seguente tavola i risultati ottenuti (1).

TAVOLA III.

MUSCOLI IN RIPOSO		MUSCOLI AFFATICATI	
Creatina	su 100 di muscolo	**Creatina**	su 100 di muscolo
Gr. 250 di muscolo fornirono gr. 0,6180 di creatinina secca a 100° pari a gr. 0,7028 di creatina cristallizzata, cioè. . .	0,281	Gr. 250 di muscolo fornirono gr. 0,8365 di creatina secca a 100° pari a gr. 0,9514 di creatina crisiallizzata, cioè . . .	0,381
Creatinina		**Creatinina**	
Gr. 250 di muscolo fornirono gr. 0,2250 di clorozincato secco a 100° porti a gr. 0,1405 di creatina, cioè	0,056	Gr. 250 di muscolo fornirono gr. 2,1792 di clorozincato secco a 100° pari a gr. 1.3605 di creatina, cioe . . s .	0,544

I cristalli di creatina erano abbastanza scolorati: analizzati fornirono 32,55 p. % d'azoto. I mammelloni di clorozincato, di una tinta gialla pallida, mostrarono anche questa volta all'analisi, come in piccola porzione contenevano la xantocreatinina.

I risultati di questo secondo esperimento furono anche più inaspettati dei precedenti; qui non solo bisogna spiegarsi l'aumento della creatinina, ma anche della creatina: non azzardai però ancora un giudizio, senza che altre esperienze fossero venute a convalidare; ne intrapresi perciò una terza.

Il 17 marzo 1885 si uccisero un cagnolino ed una cagnetta, ambedue giovani; il primo in perfetto riposo, pesava kg. 9 e gr. 100, ed il secondo estenuato per una corsa di 142 km., pesava kg. 8 e gr. 300.

Il contenuto dello stomaco era più acido nell' affaticato che

(1) Alcune cifre sono medie di due determinazioni.

non nel normale; esaminato il sangue, si trovò che il siero del primo era rosso scuro, mentre del riposato era scolorato e risultò l'affaticato meno alcalino dell'altro; la poca urina contenuta nella vescica era molto alcalina nell'affaticato e lievemente acida nel cane in riposo.

Il questo secondo esperimento volli tenere anche nota di un fatto, osservato da parecchi, specialmente da Sczelkow (1) cioè che nei muscoli, che lavorano di più, si contiene maggior quantità di creatina. Sczelkow infatti trovò più creatina nelle estremità posteriori che non nelle anteriori di un animale, viceversa poi paralizzandole ambedue mediante taglio del midollo spinale e tetanizzando poscia le sole anteriori, trovò maggior quantità di creatina in queste. L'osservazione non era nuova, poichè Liebig e Gregory (2) ne avevano fatto cenno pel muscolo del cuore. Ma Nawrocki (3), ripetendo le esperienze di Sczelkow, negò i risultati e trovò tanto nei muscoli anteriori quanto nei posteriori di rane e di polli la stessa quantità di creatina. Li negarono pure Voit, Hofmann e Halenke (4) che trovarono sempre nel cuore del bue e degli uomini una minore quantità di creatina che non nelle estremità dello stesso animale.

Stando così la questione, io volli esperimentare sui due cani uccisi, tenendo separati i muscoli degli arti posteriori da quelli anteriori e feci perciò 4 distinte porzioni.

Non ripeterò che i muscoli furono staccati ancor caldi, triturati e trattati subito con acqua, prima che avvenisse la rigidità, come pure che gli affaticati, ciò che si è osservato, anche altrove, apparirono flosci, colorati in rosso-scuro, alla carta azzurra di tornasole più acidi dei normali e che dettero una poltiglia viscosa.

(1) *Centralblatt f. d. med. Wiss*, 1866, Nr. 31.
(2) L. c.
(3) *Centralblatt f. d. med. Wiss*, 1866, Nr. 40.
(4) L. c.

Riassumo i risultati ottenuti:

TAVOLA IV.

MUSCOLI IN RIPOSO		MUSCOLI AFFATICATI	
Anteriori	Su 100 di muscolo	*Anteriori*	Su 100 di muscolo
Creatina		**Creatina**	
Gr. 250 di muscolo fornirono gr. 0,6781 di creatina secca a 100° pari a gr. 0,7712 di creatina cristallizzata, cioè . . .	0,308	Gr. 250 di muscolo fornicono gr. 0,7655 di Creatina secca a 100° pari a gr. 0,8706 di creatina cristallizzata, cioeè . . .	0,348
Creatinina		**Creatinina**	
Gr. 250 di muscolo fornirono gr. 0,1640 di clorozincato secco a 100° pari a gr. 0,1023 di creatinina, cioè	0,040	Gr. 250 di muscolo fornirono gr. 0,8010 di clorozincato secco a 100° pari a gr. 0,5001 di creatinina, cioè	0,200
Posteriori		*Posteriori*	
Creatina		**Creatina**	
gr. 250 di muscolo fornirono gr. 0,7140 di creatina secca a 100° pari a gr. 0,8121 di creatina cristallizzata, cioè . . .	0,325	Gr. 250 di muscolo fornirono gr. 0,5510 di creatina secca a 100° pari a gr. 0,6267 di creatina cristallizzata, cioè . . .	0,250
Creatinina		**Creatinina**	
Gr. 250 di muscolo fornirono gr. 0,4650 di clorozincato secco a 100° pari a gr. 0,2903 di creatinina, cioè	0,116	Gr. 250 di muscolo fornirono gr. 1,3005 di clorozincato secco a 100° pari a gr. 0,8119 di creatinina, cioè	0,324

L'8 aprile intrapresi altra esperienza come la precedente. I cani erano grossi, ambedue di media età; il normale pesava kg. 17 e gr. 500 e l'altro, affaticato con una corsa di 43 ore, pesava kg. 19 e gr. 200.

I risultati furono i seguenti:

TAVOLA V.

MUSCOLI IN RIPOSO		MUSCOLI AFFATICATI	
Anteriori	Su 100 di muscolo	*Anteriori*	Su 100 di muscolo
Creatina		**Creatina**	
Gr. 250 di muscolo fornirono gr. 0,6470 di creatina secca a 100° pari a gr. 0,7359 di creatina cristallizzata, cioè . . .	0,294	Gr. 250 di muscolo fornirono gr. 0,8240 di creatina secca a 100° pari a gr. 0,9372 di creatina cristallizzata, cioè . . .	0,375
Creatinina		**Creatinina**	
Gr. 250 di muscolo fornirono gr. 0,1120 di clorozincato secco a 100° pari a gr. 0,0700 di creatina, cioè	0,028	Gr. 250 di muscolo fornirono gr. 0,8510 di clorozincato secco a 100° pari a gr. 0,5313 di creatinina, cioè	0,212
Posteriori		*Posteriori*	
Creatina		**Creatina**	
Gr. 250 di muscolo fornirono gr. 0,6620 di creatina secca a 100° pari a gr. 0,7529 di creatina cristallizzata, cioè . . .	0,301	Gr. 250 di muscolo fornirono gr. 0,6570 di creatina, secca a 100° pari a gr. 0,7472 di creatina cristallizzata, cioè . . .	0,299
Creatinina		**Creatina**	
Gr. 250 di muscolo fornirano gr. 0,3900 di clorozincato secco a 100° pari a gr. 0,2435 di creatinina, cioè	0,097	gr. 250 di muscolo fornirono gr. 1,2310 di clorozincato secco a 100° pari a gr. 0,7685 di creatinina, cioè	0,307

I risultati ultimi confermano adunque i primi. Riunisco ora in un quadro tutti i risultati delle singole esperienze, tanto sui muscoli dei cani in riposo quanto su quelli degli affaticati.

TAVOLA	MUSCOLO IN RIPOSO		TOTALE	MUSCOLO AFFATICATO	
	Creatina p. 100	creatinina p. 100		Creatina p. 100	Creatinina p. 100
I Muscolo in genere	0,334		II. Muscolo in genere	0,131	
	0,300				
	0,336				
	0,329				
		0,036			0,493
		0,093			
		0,034			
		0,060			
III. muscolo degli arti pos.	0,281	0,036	III. Muscolo degli arti pos.	0,381	0,344
IV. Arti anteriori	0,308	0,040	IV. Arti anteriori	0,248	0,200
IV. Arti posteriori	0,325	0,116	IV. Arti posteriori	0,250	0,324
V. Arti anteriori	0,294	0,028	V. Arti anteriori	0,375	0,213
V. Arti posteriori	0,301	0,037	V. Arti posteriori	0,299	0,307

A prima vista sembrerebbe che la creatina non aumentasse, o meglio che non avesse gran parte nel lavoro muscolare, atteso le quantità che si sono ricavate, presso a poco uguali a quelle del muscolo in riposo, non solo, ma considerandola anche di fronte alle notevoli quantità di creatinina che si sono ottenute.

Ciò non è vero poichè si hanno ancora le cifre 0,348-0,375-0,381; mentre pel riposato in una lunga serie di esperienze il *maximum* è stato gr. 0,336, e come si vede le differenze sono abbastanza notevoli perchè non possano confondersi nei limiti degli errori.

Nondimeno pel muscolo affaticato si sono ottenute pure le cifre 0,131-0,250-0,299 e queste starebbero anzi a favore della diminuzione della creatina per effetto del lavoro o tutto al più nè della diminuzione nè dell'aumento.

A me sembra piuttosto che la creatina si formi considerevolmente, ma egli è piuttosto che nel lavoro del muscolo si debbono distinguere due tempi, cioè di formazione l'uno e l'altro di rapida trasformazione.

Che creatina si formi, lo dice il fatto dell'aumento notevolissimo della creatinina come gr. 0,493 nella II esperienza e gr. 0,544 nella III. Potrebbe oppugnarsi però che la creatinina si generasse da sè direttamente senza passare per l' intermediaria creatina, e che questa invece scemasse perchè il lavoro la distrugge, come ad es. nella I esperienza i numeri gr. 0,131 per la creatina e gr. 0,493 per la creatinina. Innanzi tutto non vi sarebbe ragione per ammettere una tale ipotesi, essendo noto nel campo della chimica come dalla creatina si ottenga facilmente la creatinina, secondariamente si vede nella III e nelle altre esperienze che la creatinina è fornita esclusivamente a spese della creatina. I numeri della creatina nei muscoli affaticati, gr. 0,381-0,348 0,375, superiori a qualunque cifra nei muscoli in riposo, stanno lì per attestarlo.

Non è vero adunque secondo Nawrocki (1) che il lavoro non fa aumentare la quantità di creatina nel muscolo o almeno che le differenze riscontrate tra l'affaticato ed il riposato, sono nei limiti possibili degli errori; del resto toglie ogni attendibilità alle sue ricerche il non aver trovato creatinina, se non in quantità microscopiche; sia egli pure che non fosse nelle condizioni di un forte affaticamento, ma in questo caso allora, non essendo intervenuto il secondo tempo per la trasformazione della creatina in creatinina, avrebbe dovuto trovare senza dubbio quantità superiori di creatina.

Non è vero neppure secondo Voit (2) che trovò diminuzione sensibile di creatina nei muscoli tetanizzati e sensibilissima nei rigidi e in ogni caso che la creatinina scompariva.

Sono d' accordo fino ad un certo punto con Sarokin (3) che trovò diminuzione di creatina ed aumento di creatinina, ma non osservò in alcuni casi che anche la creatina aumenta o almeno che la diminuzione è subordinata a condizioni speciali di lavoro ed in questo caso alla quantità forte di creatinina; in ogni modo constatò come me che la quantità totale di creatina e creatinina aumenta e parte della creatina si trasforma in creatinina.

Avendo ripetuto poi le esperienze di Sczelkow (4) sui muscoli degli arti anteriori e posteriori dei cani in riposo, se non posso

(1), (2), (3), (4), L. c.

confermarne assolutamente i risultati, poichè le cifre della creatina 0,308-0,294 per gli anteriori e 0,281-0,325-0,301 per i posteriori non presentano tali differenze per dimostrare maggior quantità di creatina nei secondi piùttostochè nei primi, ho sempre notato però nei posteriori un aumento di creatinina, come lo indicano le cifre 0,056-0,116-0,097 di contro alle cifre 0,040-0,028 ottenute dai muscoli anteriori. Nella somma adunque di creatina e creatinina ammetto il fatto osservato da Sczelkow, il quale si manifesta molto meglio nei muscoli anteriori e posteriori dei cani affaticati, e se qui alcune volte l'aumento della creatina è inverso, cioè trovarsene più negli anteriori che non nei posteriori, nondimeno maggiori quantità di creatinina si ricavano dai posteriori che non dagli anteriori; la somma adunque è sempre superiore e di molto per i posteriori. Ciò avvalora sempre più l'osservazione che i muscoli che lavorano maggiormente, danno pure maggiore creatina, salvo ad essere quindi trasformata in creatinina. Anzi l'esperienza tra gli anteriori ed i posteriori viene ancora una volta a confermare indubbiamente che la creatinina è data per trasformazione della creatina, poichè non potrebbesi in alcun modo ammettere che la creatinina si formasse da sè indipendentemente e la creatina frattanto andasse distruggendosi, quando un muscolo anteriore in riposo da 0,308-0,294 è passato affaticandosi a 0,348-0,375, sia pure che il muscolo posteriore in riposo da 0,325-0,301 sia sceso affaticandosi a 0,250-0,299, se creatina si distrugge nel posteriore egualmente dovrebbe distruggersi nell'anteriore, invece v'è aumento.

Ed è naturale la maggior quantità di creatina che trovarono nel cuore Liebig e Gregory (1), giustamente osservando che è il muscolo che lavora più di tutti; non sarà in quelle condizioni speciali di lavoro perchè vi si possano formare anche delle forti quantità di creatinina, o forse che sono portate via rapidamente dalla massa del sangue, è pur vero però che è l'organo in cui vecchi e nuovi sperimentatori ve ne trovarono le maggiori quantità, che non in altri organi.

I risultati di queste esperienze trovano un qualche riscontro con quei che ha ottenuto Demant (2) sui muscoli pettorali dei colombi digiuni. Egli trova che la creatina (calcolata anche la creatinina) aumenta considerevolmente e quando il digiuno è inoltrato la quantità è perfino tripla che non nei muscoli dell' ani-

(1) L. c.

(2) *Zeitscrif. f. physiol. Chem.*, t. III, p. 381.

male normale. Ammette che la causa dell'accumularsi della creatina nell'animale digiuno stia nel rallentamento della corrente linfatica ed in un aumento della scomposizione degli albuminoidi nel muscolo stesso.

Le conclusioni di questa prima parte delle mie ricerche nelle trasformazioni che subisce la composizione chimica dei muscoli per effetto delle contrazioni sono dunque le seguenti:

I. Che tanto la creatina quanto la creatinina aumentano nel muscolo per effetto della fatica.

II. Che in date condizioni di lavoro (forse per un eccesso di fatica o per altre cause ancora sconosciute) la quantità di creatinina può superare anche della metà quella della creatina.

III. Che alcune volte la quantità di creatina nel muscolo affaticato è inferiore alla quantità di creatina che trovasi nel muscolo in riposo ed in questo caso si ricavano le quantità maggiori di creatinina.

IV. Che la creatinina è fornita per trasformazione della creatina.

V. Che si ricava insieme una nuova base, la xantocreatinina, la quale può calcolarsi per $^1/_{10}$ della creatinina.

Laboratorio di Fisiologia della R. Università di Torino. Giugno 1887.

Notizie geologiche ed analisi chimiche di rocce calcari e di pozzolane nel territorio del bacino del Tevere;

di VERRI e TROTTARELLI.

Le osservazioni sulla struttura fisica del territorio occupato dal bacino del Tevere fecero nascere il pensiero di raccogliere i campioni tipici delle diverse formazioni, e formarne oggetto di una memoria contenente i dati più importanti per l'arte delle costruzioni, come: la giacitura delle rocce, il loro peso, la composizione chimica di quelle adatte a produrre malte e cementi. ecc. Alcune circostanze costrinsero a sospendere il lavoro, e di questo presentiamo quegli studi i quali, non solo l'Ingegneria, ma interessano in genere anche la scienza Geologica.

È ovvio avvertire che le analisi mirano solamente a dare un'idea della composizione chimica delle formazioni; idea che può riuscire utile per un orientamento di massima nelle applicazioni delle diverse rocce. Nella scelta dei campioni si ebbe cura di prendere quei tipi che meglio caratterizzano le varie masse.

Analisi centesimale delle rocce calcari

Numero d'oreine	Formazione geologica		Umidità	Materie organiche	Silice	Ossido ferrico	Sesquiossido di alluminio	Ossido di potassio	Anidride fosforica	Ossido di calcio	Ossido di magesio	Anidride carbonica	Cloro
					SiO_2	Fe_2O_3	Al_2O_3	K_2O	Ph_2O_5	CaO	MgO	CO_2	Cl
1	Trias superiore	(A)	0,120	4,580	0,252	tracce	6,900	0,018	tracce	44,622	3,966	39,247	0,142
2	Lias inferiore	(A)	0,150	0,640	0,160	0,036	0,354	0,082	tracce	51,456	1,353	40,676	0,018
3	id	(A)	0,163	0,539	0,141	0,061	1,939	0,079	tracce	53,829	0,811	42,250	0,007
4	id	(T)	0,103	12,097	0,289	0,103	0,147	0,176	0	48,547	0,180	38,232	0,015
5	Lias medio.	(A)	0,450	0,570	3,150	0,062	2,438	0,071	tracce	50,976	1,171	40,895	0,011
6	id.	(A)	1,150	1,650	13,120	0.063	4,937	0,091	0,028	42,782	1,172	34,692	0,007
7	id.	(T)	0,106	0,895	0,594	0,046	0,854	0,126	tracce	52,917	1,442	42,900	0,045
8	Lias superiore	(A)	1,480	2,350	26,020	2,204	1,086	0,084	tracce	36,843	0,258	29,211	0,373
9	Titonico	(A)	1,970	1,960	15,250	0,152	3,652	0,987	0,265	41,950	0,050	33,015	tracce
10	id.	(A)	0,946	0,884	50,460	0,107	4,893	0,394	0,056	22,506	1,213	18,392	0,060
11	Creta	(A)	0,130	0,170	1,520	0,056	1,744	0,085	0	52,595	1,261	42,289	0,029
12		(A)	0,850	2,771	22,300	0,122	3,128	0,119	tracce	38,116	1,431	31,057	0,017
13		(A)	0,478	1,637	3,896	0,143	1,457	0,055	0,212	50,413	0,981	40,392	0,038
14		(T)	0,202	0,793	4,920	0,163	2,037	0,365	0,724	49,206	1,297	39,660	0,398
15		(A)	0,206	1,302	0,650	0,058	0,902	0,102	tracce	52,834	1,261	42,567	0,018

16		(A)	1,280	2,251	10,012	1,137	2,883	0,483	0,119	45,933	0,059	36,153	tracce
17		(A)	2,637	2,301	43,320	0,082	5,078	0,359	0,192	25,320	0,096	19,994	tracce
18		(A)	1,486	2,914	43,100	0,108	4,592	0,205	0,801	24,212	1,622	20,591	0,008
19		(A)	0,330	0,870	0,298	0,041	1,259	0,102	tracce	54,396	0,180	42,432	0,007
20		(A)	0,148	0,952	0,068	0,042	1,458	0,134	tracce	54,511	0,090	42,491	0,007
21		(T)	0,396	3,204	8,800	0,147	6,253	0,355	tracce	44,202	1,171	35,395	0,007
22		(T)	0,746	3,654	22,198	0,125	21,375	0,292	tracce	26,769	1,802	22,847	0,019
23		(T)	0,195	1,505	8,400	0,099	2,381	0,181	tracce	48,683	0,162	38,210	0,024
24		(T)	0,202	2,296	12,103	0,149	6,751	0,173	0,840	42,565	0,811	33,951	0,023
25	Eocene e Miocene		0,109	0,592	2,300	0,040	1,762	0,096	0,077	53,281	0,038	41,539	0,065
26			0,293	4,207	7,902	0,098	2,702	0,050	0,880	46,273	0,901	36,610	0,011
27			0,450	2,702	8,500	0,109	3,391	0,405	0,800	46,007	0,991	36,587	0,018
28			0,210	1,990	0,200	0,101	1,799	0,143	0,395	51,504	1,658	31,880	0,011
29			0,391	0,811	25,600	0,151	4,149	0,110	0,035	38,415	0,036	30,051	0,179
30			0,150	1,549	0,556	0,059	1,241	0,095	tracce	23,862	0,306	42,124	0,007
31			0,191	3,109	1,850	0,433	2,557	0,112	tracce	49,966	1,442	40,505	0,135
32			0,302	1,399	5,701	0,122	5,179	0,119	0,755	49,171	0,144	30,686	0,359
33			0,807	1,594	16,730	0,119	4,383	0,112	0,965	41,482	0,541	32,927	0,083
34	Quaternario		0,500	2,750	5,300	0,121	3,279	0,213	tracce	47,783	1,261	38,626	0,011
35			0,400	2,706	0,150	0,038	0,162	0,240	0	53,117	0,451	41,646	0,006
36			0,450	3,450	1,100	0,030	1,972	0,088	0,124	51,702	0,163	40,337	0,131
37			0,108	1,092	0,098	0,034	0,266	0,177	tracce	53,704	1,251	43,054	0,008
38			1,000	0,164	0,659	*0,075	1,100	1,926	0,068	52,586	0,657	40,808	tracce

* La quantità per questa roccia è ferro (Fe) non ossido ferrico.

(A) Rocce caratteristiche della zona apenninica.

(T) Id. id. tirrena.

Oltre ai dati scritti sulla tavola, l'analisi ha trovato:

I. Tracce di rame (Cu) nella roccia 2.

II. Tracce d'ossido di sodio (Na_2 O) in tutte le rocce.

III. Anidride solforica (SO_3) 0,099 nella roccia 6; 0,268 nella roccia 18; 0,172 nella roccia 33; 0,965 nella roccia 38; tracce nelle rocce 8, 9, 10, 12, 16, 17, 22, 29.

IV. Perossido di manganese (Mn_2O_3) 0,063 nella roccia 12; 0,020 nella roccia 13; 0,014 nella roccia 14; 0,023 nella roccia 22; 0,030 nella roccia 23; 0,013 nella roccia 25; 0,031 nella roccia 26; 0,020 nella roccia 28; 0,030 nella roccia 34; 0,099 nella roccia 38; niente nella roccia 1; tracce in tutte le altre.

Per agevolare la composizione della tavola sono omesse le perdite.

Note sulle rocce comprese nella tavola precedente

Formazioni mesozoiche. — La composizione e distribuzione delle formazioni è descritta nelle note:

Verri *Studi geologici sulle conche di Terni e Rieti*. R. Acc. Linc. 1882-83.

Id. *Appunti sui bacini del Chiascio e del Topino*. Boll. Soc. Geol. Vol. II.

Id. *Divisione tra le formazioni liasiche , giuresi e cretacee*. Boll. Soc. Geol. Vol. III.

Id. *La creta e l'eocene nel bacino del Tevere*. Boll. Soc. Geol. Vol. III.

Id. *Appunti per la geologia dell' Italia centrale*. Boll. Soc. Geol. Vol. IV.

Segrè. *Appunto geognostico delle rocce calcareo-magnesiache che costeggiano il Velino vicino al paese di Antrodoco*. Boll. Soc. Geol. Vol. I.

1. Calcare dolomitico. Il campione esaminato è dei meno ricchi di magnesia, ve ne sono di quelli che ne contengono fino a circa il 20 per cento. Non si curò di eseguire altre analisi, contando di valersi di quelle pubblicate dall'Ing. Segrè.

2. Calcari bianchi, scabrosi al tratto, assomiglianti a dolomiti. D = 2,647.

3. Calcari bianchi, a struttura ceroide. D = 2,580.

4. Calcari neri della zona tirrena. D = 2,667.

5. Calcari bigi del piano contenente brachiopodi. D = 2,602.

6. Calcari bigi del piano contenente cefalopodi. D — 2,589.

7. Calcari bigi sovrapposti ai neri nelle formazioni della zona tirrena. D = 2,709.

8. Schisti rossi ammonitiferi. D = 2,702

9. Schisti rossi con ammoniti ed aptichi. D = 2,600.

10. Schisti selciosi verdi. D = 2,558.

11. Calcari giallici neocomiani. D = 2,562.

12. Schisti verdognoli con fucoidi. D = 2,727.

13. Calcari rosati. D = 2,489.

14. Calcari rosati della zona tirrena lavorabili ad uso marmi. D = 2,657.

15. Calcari cristallini bianchi alternati coi rosati comuni (13). D = 2,626.

16. Schisti rossicci superiori. D = 2,438.

17. Schisti verdicci id. D = 2,438.

18. id. bigi id. D = 2,518.

19. Calcari ippuritici grigio-chiari. D = 2,648.

20. id. bianchi. D = 2,555.

21. Calcari rossi della zona tirrena. D = 2,650.

22. id. verdi id. D = 2,439.

23. id. gialli id. D = 2,575.

24. id. bigi id. D = 2,600.

Formazioni cenozoiche antiche. — Per la distribuzione e per le altre notizie, oltre ad alcuna delle note citate, vedasi quella *sulla valle superiore del Tevere.* Boll. Soc. Geol. Vol. III.

25. Calcare nummolitico. D = 2,596.

26. Calcari screziati color marrone, chiaro, alternati con strati nummulitici e con arenarie. D = 2,625.

27. Calcari della formazione con ofioliti nelle valli superiori dell'Arno e del Tevere. D = 2,542.

28. Calcari screziati Umbri varietà rossigna. D = 2,967.

29. Calcari screziati Umbri varietà turchiniccia. D = 2,575.

30. Calcari screziati Umbri varietà bianca. D = 2,608.

31. Pietra tenera detta *pietra caciolfa* presso Foligno. D = 2,418.

32. Calcari presso Gubbio varietà rossiccia. D = 2,506.

33. Calcari presso Gubbio varietà palombina. D = 2,459.

Questi due tipi sono adoperati per preparazione del cemento di Villamagna.

34. Calcari della formazione ofiolitica di Morano presso Gubbio. D = 2,565.

Formazioni quaternarie. — Oltre ad alcuna delle precedenti, la distribuzione di queste rocce costrutte dalle concrezioni calcaree è indicata nelle Memorie.

Verri. *Alcune linee sulla Valdichiana nella storia della terra.*

Id. *I Vulcani Cimini.* R. Acc. Linc. 1879-80.

Id. *Avvenimenti nel bacino del Tevere antico durante e dopo il periodo pliocenico.* Atti Soc. Sc. Nat. di Milano Vol. XXI.

35. Travertino di Orte. D = 2,399.

36. Travertino di Viterbo. D = 2,357.

37. Tufo alabastrino della Valnerina, tra Terni e le Marmore, varietà delle più scure. D = 2,508.

38. Pietra spugna delle Marmore. D = 2,280.

In questa roccia la densità misurata non può essere presa per base del peso della massa, poichè le abbondanti cavernosità riducono questo peso fino a 1200 Chilogr. per metro cubo.

Analisi centesimale delle pozzolane

Qualità della pozzolana	Umidità	Materie organiche	Silice	Calce	Allumina	Ossido ferrico	Magnesia	Potassa e soda
Pozzolana rossa . . .	3,380	4,400	44,030	2,804	30,311	9,612	1,820	3,461
Pozzolana grigia leucitica di Attigliano . .	2,300	3,330	59,600	2,415	30,300	6,700	0,775	3,688
Pozzolana grigia leucitica di Orte	1,665	2,087	54,368	6,629	6,045	24,560	0,159	1,629
Pozzolana marrone di Terni.	7,500	4,700	46,700	3,305	13,610	20,570	9,234	3,262

Per agevolare la composizione della tavola sono omesse le perdite. La pozzolana marrone di Terni contiene piccoli cristallini di sanidino e di pirosseno. Si ritiene analoga alle terre vulcaniche dello stesso colore abbondanti nel territorio Cimino. Identiche se ne trovano ad ovest della Catena di Narni e di Amelia, però in queste, come in quelle del territorio Cimino, i cristalli di sanidino e di pirosseno hanno dimensioni considerevolmente maggiori (1).

(1) Le analisi sono state fatte nel laboratorio dell' Istituto Tecnico di Terni.

Azione della luce sulla conducibilità calorifica del selenio cristallino.

Ricerche sperimentali

del Prof. M. BELLATI e del Dr. S. LUSSANA.

La singolare proprietà, che presentano il selenio cristallino, di condur meglio l' elettricità quando è illuminato, di quando è all' oscuro, fu accuratamente studiata da vari sperimentatori. Ma nessuno, per quanto ci è noto, ha indagato se la luce modifichi la conducibilità calorifica del selenio. La relazione molto stretta che esiste fra la conducibilità elettrica e la termica nei metalli e nelle leghe, può invero far supporre che la luce abbia ad influire anche sulla conducibilità calorifica del selenio cristallino; ma la esperienza soltanto può decidere la questione.

Ci è sembrato che un'indagine sperimentale su questo argomento potesse per più ragioni riuscire interessante, e nel presente lavoro diamo conto delle nostre ricerche.

Il selenio cristallino è sensibilmente opaco: ci proponemmo quindi di sperimentare su laminette abbastanza sottili, ed adottammo un metodo di ricerca analogo a quello che il Senarmont applicò ai cristalli.

Per ottenere delle laminette circolari di selenio del diametro di circa 2,5 cent., e grosse 0,3-0,4 mill., procedevamo così. Su una lamina metallica orizzontale si disponeva una fogliolina di mica, e sopra questa un pezzetto di selenio, che si faceva fondere riscaldando la lamina, poi si sovrapponeva un'altra foglia di mica e la si comprimeva alquanto sul selenio sottoposto, in modo da avere un dischetto delle dimensioni volute. Questi dischetti, dopo che son raffreddati, si staccano facilmente dalle miche; ma non sempre si ottengono omogenei e senza fori. Scelti i migliori, venivano riscaldati in una stufa sino a circa 180° e lasciati poi raffreddare lentamente. Con ciò il selenio passava allo stato cristallino. Ad evitare poi che in questa operazione i dischetti si accartocciassero o si raggrinzassero, ogni dischetto era tenuto, anche nella

stufa, fra due lamine di mica compresse l'una sull'altra mediante un piccolo peso.

Supponiamo ora che uno di questi dischetti si trovi all'oscuro e venga riscaldato in un punto alquanto distante dall' orlo. Se il disco è omogeneo, le linee isotermiche alla superficie di esso sono tanti circoli che hanno per centro il punto riscaldato; e quando il riscaldamento sia continuo e regolare, e la trasmissione del calore sia ridotta uniforme, ciascuna di queste linee isotermiche conserva un diametro costante. Ma se, continuando sempre il riscaldamento allo stesso modo, si illumina il selenio, e se per questo fatto aumenta la conducibilità calorifica della sostanza, i diametri di tutte le singole isotermiche cresceranno. Per decidere adunque se la luce ha un'azione sulla conducibilità calorifica del selenio, basterà poter constatare se varii il diametro di una data isotermica quando il selenio passa dall'oscurità alla luce, rimanendo invariate tutte le altre condizioni (1).

Il selenio da noi usato era fornito come puro dal Trommsdorf.

Dopo vari tentativi preliminari, che qui è inutile descrivere, abbiamo disposto le esperienze nel modo seguente.

Fra due aste verticali, abbiamo fissata una custodia cilindrica di latta con le pareti annerite, aperta in alto e chiusa in basso da un fondo orizzontale. Nel centro di questo fondo era praticato un foro del diametro di 22 mm., al di sotto del quale, mediante due guide, si poteva far scorrere un dichetto di selenio preso in mezzo e come incorniciato da due cartoncini opportunamente forati. Una delle faccie del dischetto era dunque rivolta verso l'alto: ma trovandosi al fondo della custodia annerita riceveva poca luce, a meno che non vi si mandasse sopra un fascio di raggi verticali. L'altra faccia del selenio, rivolta in basso, sarebbe stata sempre esposta alla luce diffusa della stanza; ma l'abbiamo protetta annerendola ripetutamente con inchiostro di China.

Il riscaldamento in un punto della faccia superiore del dischetto si otteneva premendovi contro il vertice di una specie di V

(1) Da tutti gli autori è asserito che il selenio cristallino conduce il calore meglio di quello vetroso. In questa occasione abbiamo creduto utile di verificare il fenomeno. Abbiamo perciò reso cristallino il selenio soltanto sulla metà di un dischetto, e riscaldato poi un punto della linea di separazione procedendo col metodo di Senarmont. Effettivamente lo spermaceti da noi usato fondeva ad una distanza maggiore sul selenio cristallino, che sul vetroso.

formato da filo di platino e percorso da corrente. Questa era fornita da tre coppie Bunsen disposte per superficie e veniva regolata mediante un reocordo. Due fili di rame, isolati, attraversando la parete verticale della custodia, conducevano la corrente al filo di platino. Un buon reometro a torsione misurava la corrente; ma, più che ad altro, serviva a constatare se rimaneva costante.

Il Senarmont per determinare la figura e la grandezza di una determinata linea isotermica adoperava la cera noi invece abbiamo dato la preferenza ad un joduro doppio di rame e mercurio HgI_2. CuI_2. A temperatura ordinaria questa sostanza è di un color rosso vivo; ma riscaldata fin verso 70°, passa ad un colore cioccolata scuro; se invece dopo essere stata portata a più di 70° la si raffredda, ritorna al color rosso solamente verso 60° (1). La temperatura a cui avviene il cangiamento di colore per il riscaldamento è fissa, e quindi l' joduro doppio di rame e mercurio si presta bene quanto la cera per determinare la forma e la grandezza di una isotermica, e si può adoperare per ripetere l'esperienza quante volte si desidera. La cera, invece, od altra sostanza fusibile, lascia tutto in giro della porzione fusa un cercine in rilievo, che concede bensì di determinare la forma di una linea isotermica; ma non permette di ripetere l'esperienza, senza prima distendere di nuovo lo straterello di cera.

La polvere di joduro doppio di rame e mercurio si spargeva sulla faccia annerita del dischetto di selenio, e perchè vi aderisse in quantità sufficiente, la si spargeva finchè l'inchiostro di China era ancor umido. Facendo passare la corrente, in corrispondenza al punto riscaldato dal filo di platino ripiegato, si formava nello strato di joduro doppio un punto oscuro, che in breve si espandeva in una figura ben definita. Se il dischetto di selenio fosse stato perfettamente omogeneo, questa figura avrebbe dovuto essere un cerchio; in realtà essa in generale ne differiva alquanto; ma per semplicità di linguaggio ci esprimeremo come se si trattasse di un vero cerchio. Dopo un certo tempo, rimanendo costanti la corrente e la temperatura esterna, la grandezza di questo circolo oscuro rimaneva naturalmente costante. Per poter constatare se la grandezza del circolo variasse quando il selenio veniva illuminato, importava di misurarne con esattezza un diametro, ed a tal fine abbiamo proceduto così. Sotto la custodia, sul cui fondo stava il

(1) M. Bellati e R. Romanese, *Proprietà termiche notevoli di alcuni joduri doppi.* — Atti del R. Istit. ven. (5) VI (1880).

dischetto di selenio, era disposto uno specchio a circa 45° colla verticale; a pochi metri di distanza era poi disposto un cannocchiale orizzontale fornito di micrometro oculare (1). Nelle condizioni delle nostre esperienze, la lunghezza di un millimetro sul dischetto di selenio corrispondeva a 35,5 divisioni del micrometro. Tenendo conto della metà di una divisione, si avrebbe così potuto ottenere la misura di una lunghezza entro il settantesimo di millimetro. Ma per una leggera sfumatura, che ha luogo nel passaggio dal color cioccolata al rosso, la precisione effettivamente raggiunta nelle letture è considerevolmente minore. Ciò apparisce dalle tabelle delle osservazioni, che riporteremo più avanti; tuttavia la precisione ottenuta nelle osservazioni è più che sufficiente per lo scopo delle nostre misure.

Esperienze preliminari ci avevano mostrato che le correnti d'aria fanno variare capricciosamente la grandezza del circolo oscuro. Perciò abbiamo circondato la custodia con un secondo involucro in cartone, che aveva sul fondo una lastra di mica a fine di permettere l'osservazione del dischetto di selenio. L'intervallo fra le pareti della custodia e dell' involucro esterno era in gran parte riempita di cotone in fiocco, e per impedire ogni azione perturbatrice delle correnti d'aria abbiamo sempre sperimentato in una stanza con porte e fenestre chiuse. Allo stesso scopo abbiamo tenuto il dischetto di selenio orizzontale, anzichè verticale. Quest'ultima disposizione sarebbe stata più comoda, ma la figura della isotermica veniva troppo deformata dalla corrente d'aria, che ascendeva riscaldata per il contatto col filo di platino.

La custodia, come si é detto, era aperta in alto: abbiamo rinunciato a coprirla per non alterare la condizioni di raggiamento del selenio quando era illuminato od allo oscuro. Veramente, come si disse, all'oscuro non era mai, perchè sul fondo della custodia penetrava una porzione della luce diffusa della stanza; ma la quantità di luce che il selenio riceveva, quando noi per semplicità diremo che si trovava all'oscuro, era ad ogni modo assai piccola.

Non avendo a nostra disposizione altre sorgenti di luce intensa, riflettevamo sul selenio la luce solare. A tal fine uno specchio posto sul davanzale d'una fenestra mandava, attraverso l'invetriata, un fascio di raggi, che cadeva su un secondo specchio sovrapposto alla custodia, e veniva riflesso verticalmente all'ingiù. Insieme

(1) Questo strumento ci fu gentilmente prestato dal prof. comm. E. N. Legnazzi, direttore del Gabinetto di geodesia di questa R. Università, ed a lui esprimiamo la nostra viva gratitudine.

alla luce viene tuttavia riflesso anche il calore che l'accompagna; il dischetto di selenio si riscalda, e per questo solo fatto la linea isotermica si allarga notevolmente. Non è possibile separare affatto la luce dal calore, ed escludere quindi interamente questa causa d'errore; ma abbiamo cercato di renderla piccolissima e di tenerne poi conto. Naturalmente ci siam serviti di sostanze che assorbissero di preferenza i raggi calorifici. Una soluzione satura di allume posta sul percorso dei raggi non si è mostrata abbastanza efficace, perchè lascia passare i raggi luminosi poco rifrangibili e accompagnati da molto calore. Abbiamo perciò rinunciato alla luce bianca e sul cammino dei raggi abbiamo interposto una vaschetta a facce parallele contenente una soluzione ammoniacale di solfato di rame. Si otteneva così una bella luce azzurra, certo assai debole in confronto della luce bianca solare, ma quasi priva di calore. Tuttavia un leggiero riscaldamento v'era ancora, ed abbiamo dovuto tener conto della sua influenza. A tal fine sulla faccia inferiore del dischetto di selenio, a qualche distanza dal perimetro della linea isotermica, era tenuta aderente per pressione la saldatura di una coppia ferropakfong a fili sottili. Le altre saldatura coi fili di rame, che andavano ad un ordinario galvanometro astatico, erano divise l'una dall'altra dalla grossezza di una sola carta sottile, e poi avvolte con carta e cotone. Esse adunque si trovavano presso a poco alla temperatura della stanza, che durante una serie di esperienze non variava mai sensibilmente. Posto a zero l'ago del galvanometro quando il circuito era aperto, si aveva poi una deviazione da 4 a 6 divisioni quando si sperimentava col selenio riscaldato dal filo di platino e tenuto all'oscuro. Questa deviazione era naturalmente dovuta al calore trasmesso alla coppia termoelettrica. Quando poi il selenio veniva illuminato sulla faccia superiore, la deviazione del galvanometro cresceva di 0,15—0,45 e ciò per il riscaldamento prodotto dalla luce azzurra ed anche, come vedremo, per la minore distanza dal cerchio oscuro. Questo medesimo riscaldamento, od uno maggiore, si poteva produrre, pur mantenendo il selenio all'oscuro, coll' accendere a conveniente distanza, al di sopra della custodia, una fiamma Bunsen non luminosa. Misurando allora il diametro della linea isotermica del selenio, corrispondente ad una temperatura fissa prima e dopo accesa la fiamma, si può determinare l' aumento dovuto al solo riscaldamento. Qui sotto diamo i risultati di alcune esperienze di questo genere. D è il diametro del circolo oscuro in divisioni del micrometro oculare $\left(\frac{1 \text{ mm}}{35,5}\right)$; δ

è la deviazione prodotta dalla corrente termoelettrica nel galvanometro, ed i l'intensità della corrente che riscalda il filo di platino in gradi del nostro reometro a torsione. I numeri in carattere più grosso rappresentano i valori medî.

TABELLA I.

Dischetto N. 1.

D	δ	i	La fiamma è
210	5,9	132	spenta
208	6,0	»	»
210	6,0	»	»
209	6,0	»	»
209	**6.0**		
*211,5	*6,3	»	accesa
*211	*6,3	»	»
210	6,6	»	»
214	6,9	»	»
210	6,8	»	»
213	6,8	»	»
214	6,6	»	»
212	**6.74**		
*212	6,7	»	spenta
*214	6,5	»	»
	6,4	»	»
	6,3	»	»
	6,2	131	»

TABELLA II.

Dischetto N. 2.

D	δ	i	La fiamma è
118,5	6,2	128	spenta
117	6,05	»	»
118	6,0	»	»
119	6,1	»	»
118	**6.1**		
*118	*6,4	»	accesa
*119	*6,4	»	»
119	6,7	»	»
120	6,8	»	»
121	6,8	»	»
120	6,9	»	»
119	7,05	»	»
120	7,0	»	»
119	7,0	»	»
119.7	**6.9**		
*119	6,8	»	spenta
*120	6,4	»	»
*119	6,1	»	»
*118	6,2	»	»
*118	6,1	»	»
	6,0	»	»
	6,0	»	»

Come si vede, quel riscaldamento che sul primo dischetto produce in media un aumento di $0^D,7$ circa nella deviazione iniziale di 6^D del galvanometro, fa aumentare il diametro del circolo oscuro solamente di 3 divisioni in media su 209. Per il secondo dischetto l'aumente medio del diametro non arriva a due particelle su 118 quando il galvanometro da $6^D,1$ passa a $6^D,9$. Qui poi dobbiamo

osservare che quando si spegne la fiamma, l'ago del galvanometro ritorna lentamente alla deviazione iniziale; ma il diametro del circolo oscuro rimane molte volte costante, perchè la temperatura a cui avviene il cangiamento di colore dell'joduro doppio durante il periodo di raffreddamento è di circa 10° inferiore a quella corrispondente al periodo di riscaldamento. Conviene inoltre attendere un certo tempo dopo che si è accesa la fiamma, perchè si stabilisca il regime permanente. I valori forniti di asterisco non hanno dunque alcun significato, e non furono adoperati nel prendere le medie.

Riferiamo pui sotto alcune serie di esperimenti fatti col selenio all'oscuro od illuminato da luce azzurra.

TABELLA III.

Dischetto N. 1.

D	δ	i	Osservazioni
205	5,9	132	Senza luce
205	5,9		»
205	5,9	»	»
206	6,0		»
206	6,0		»
205,4	**6,9**		
*212	* 5,9	La corrente va molto lentamente diminuendo.	Luce azzurra
*210	* 5,7		» debolissima
*212,5	* 6,0		» abbastanza viva
*213	* 6,0		» »
216	9,1		» »
216,8	6,0		» »
220	6,0		» »
217,6	**6,0**		
*206?	* 5,8		Senza luce. Letture incerte al micrometro
*215?	5,7		
*210?	5,8		
	5,8		
	5,8		

TABELLA IV.

Dischetto N. 1.

D	δ	i	Osservazioni
210	6,3	134	Senza luce
212,5	6,4		»
210	6,3		»
212	6,2		»
211	**6,3**	La corrente va lentamente diminuendo	
*214	*6,3		Luce azzurra
*214	*6,05		»
*214	*6,0		»
222	6,5		»
219	6,2		»
220	6,2		»
220	6,1		»
120	**6,25**		
*219	*5,9		Senza luce
*216	5,6		»
*217	5,6		»
*214	5,9		»
*209	6,0		»
*205	5,9	132	»
	5,8		

TABELLA V.

Dischetto N. 1.

D	δ	t	Osservazioni
205	6,6	231	Senza luce
207	6,45	»	»
207	6,3	»	»
206	6,	»	»
206,2	**6,1**		
*207	*6,9	»	Luce azzurra
*211	*6,6	La corrente va lentamente diminuendo	
*210	*6,5		» debolissima
*210	*6,5		
*213	*6,3		Nell'intervallo preced. luce debol.^a
*211	*6,4		Luce debole
*210	*6,7		
*217	6,5		Lcce intensa
*218	6,4		»
*217	6,6		»
*215	6,5		» più debole
216,8	**6,5**		
*212	?		Senza luce
*209	*6,3		»
*208	6,2		»
*209	6,1		»
*210	6,1	129	»
	6,1		

TABELLA VI.

Dischetto N. 1.

D	α	i	Osservazioni
211	6,6	130	Senza luce
210	6,5	»	»
208	6,6	»	»
211	6,4	»	»
211	6,4	»	»
210,4	**6,5**		
*208	*6,5	»	Luce azzurra poco intensa
*209	*6,9	»	» »
*214	*6,95	»	» »
*213	*6,9	»	» »
218	6,7	»	» »
217	6,7	»	» »
220	6,7	»	» »
222	6,95	»	» »
321	6,95	»	» »
119,6	**6,8**		
*213	*6,6	»	Senza luce
*213	6,6	»	»

TABELLA VIII.

Dischetto N. 2.

D	δ	i	Osservazioni
114	6,6	128	Senza luce
113	6,6	»	»
113	6,5	»	»
114	6,7	»	»
113,5	**6,6**		
*115	*6,6	»	Luce azzurra
*120	*6.8		»
129	7,0	La corrente va lentissimamente diminuendo	Luce viva
128	6,9		»
127	7,05		»
*128	*6,9		Luce meno viva
*124	*6,9		» debole
128	**7.0**		
*122	*6,4		Senza luce
*122	*6,4		»
*133	6,4		»
*119	6,6		»
	6,5		

TABELLA VIII.

Dischetto N. 2.

D	δ	i	Osservazioni
116	6,5	128	Senza luce
116	6,4	»	»
115	6,5	»	»
115,7	**6,47**		
*115	*6,6	»	Luce azzurra poco intensa
*119	*6,6	»	» « »
*122	*6,7	»	» » più viva
126	6,7	»	» » »
126	6,8	»	» » »
126	6,6	»	» » »
126	6,8	»	» » più debole
*125	*6,6	»	» » »
*125	*6,8	»	» » »
*124,7	*6,7	»	» » »
126	**6,7**		
*120	*6,5	»	Senza luce
*121	6,3	»	»
*120	6,4	»	»
	6,35		

Come si è detto in precedenza, nel prendere le medie si sono omessi i valori forniti di asterisco. Queste numerose esclusioni sono rese necessarie, oltre che dalle ragioni esposte di sopra, anche dalla incostanza della luce solare.

Applicando al nostro caso i calcoli di Duhamel e del Jannetaz (1). il rapporto delle conducibilità del selenio illuminato e del selenio oscuro dovrebbe essere eguale al rapporto dei quadrati dei diametri dei circoli oscuri: ma occorre fare una piccola correzione per il riscaldamento che accompagna i raggi luminosi, al che servono i risultati esposti nelle tabelle I e II. I valori così ottenuti sono riferiti nella tabellina seguente. Le correzioni calcolate in questa maniera riescono alquanto maggiori del vero, perchè non si è tenuto conto dell'aumentata temperatura della coppia termoelettrica, dovuta alla maggiore conducibilità calorifica del selenio. I risultati ottenuti sono inoltre soltanto approssimati, anche per il fatto che il riscaldamento non è prodotto in un solo punto, come vorrebbe la teoria. La variabilità del rapporto $\frac{c}{c'}$ delle conducibilità dipende più che tutto dalle condizioni variabilissime dell'illuminazione. Notiamo inoltre che i due dischetti sui quali abbiamo sperimentato non avevano identica grossezza ed erano stati ricotti separatamente.

Dischetto N.	D		
	alla luce	all'oscuro	$\frac{c}{c_1}$
1	217,0	205,4	1,11
»	219,2	211	1,08
»	215,6	206,2	1,09
»	218,6	210,4	1,08
2	127,0	113,5	1,25
»	125,4	115,7	1,17

(1) J. M. C. Duhamel, *Mémoire sur la propagation de la chaleur dans les cristaux.* — Journ. de l'école polyt. T. 19, p. 155 (1848).

Ed. Jannetaz, *Sur l'application des procedés d'Ingenhouz et de Senarmont à la mesure des conducibilités thermiques.* C. R. Vol. 99, p. 1019 (1884).

Queste esperienze dimostrano in modo evidente che la luce favorisce la conducibilità calorifica del selenio.

Possiamo qui notare un altro fatto che conferma la esistenza di questo fenomeno. Nei primi istanti dopo dato passaggio alla luce, si notò spesso che il diametro del circolo oscuro diminuiva, anzichè aumentare. Ciò evidentemente deve accadere quando d' un tratto aumenti la conducibilità della sostanza; ben presto però il diametro comincia a crescere, ed a regime stabilito risulta maggiore di prima.

Abbiamo anche fatto una esperienza illuminando il selenio con una fiamma Bunsen luminosa posta a circa 30 cent. sopra della custodia, e confrontando il diametro del cerchio oscuro così ottenuto con quello che si aveva quando la stessa fiamma non era luminosa. Effettivamente nel primo caso il diametro riuscì maggiore, ed il rapporto delle due conducibilità termiche per il dischetto n. 1 ci sarebbe risultato eguale a 1,06. Ma consideriamo questo valore piuttosto come una conferma dell' esistenza del fenomeno, che come una vera misura.

In fine abbiamo voluto fare anche qualche determinazione del rapporto fra la conduttività elettrica del selenio illuminato dalla solita luce azzurra e del selenio all'oscuro. Abbiamo perciò saldati mediante fusione in un dischetto di selenio due fili di rame fra loro molto vicini, e determinato la resistenza della listerella di selenio interposto. Malauguratamente non si può asserire che in questo caso la condizione del selenio fosse identica a quella dell'uno o dell'altro dei due dischetti adoperati nelle esperienze calorifiche, perchè dopo aver fissati i filini, il selenio aveva bisogno di essere di nuovo ricotto. Ad ogni modo diamo qui sotto i risultati di alcune esperienze fatte con un ponte di Wheatstone a rocchetti costruito dalla casa Siemens ed Halske e con un buon galvanometro a riflessione dell'Edelmann (1). La resistenza del selenio in 3 determinazioni successive ci risultò come segue:

(1) Ci è grato di poter qui ringraziare il prof. cav. A. Righi, direttore dell'Istituto di fisica di questa R. Università, che cortesemente ci ha favorito il galvanometro dell'Edelmann per queste ricerche.

Selenio all'oscuro	$756,10^3$	U. S.
» illuminato dalla luce azzurra .	$686,10^3$	U. S.
» di nuovo all'oscuro	$757,10^3$	U. S.
Rapporto delle resistenze . . .	1,10.	
Selenio all'oscuro	$767,10^3$	U. S.
» illuminato da luce azzurra. .	$697,10^3$	U. S.
» di nuovo all'oscuro	$767,10^3$	U. S.
Rapporto delle resistenze . . .	1,10.	
Selenio all'oscuro	$758,10^3$	U. S.
« illuminato dalla luce azzurra .	$699,10^3$	U. S.
» di nuovo all'oscuro . . .	$779,19^3$	U. S.
Rapporto delle resistenze . . .	1,11	

Se si considera che le condizioni molecolari del selenio adoperato in queste esperienze differivano da quelle del selenio che ci ha servito nelle altre esperienze, e che di più la intensità dell'illuminazione era probabilmente diversa da un caso all' altro, si può concludere solamente che nel selenio le variazioni della conducibilità elettrica e termica sono dello stesso ordine di grandezza. Non è improbabile che queste variazioni siano fra loro eguali; ma per decidere se ciò avvenga realmente, converrebbe usare una medesima lastrina di selenio per le esperienze termiche ed elettriche o poter disporre di una luce artificiale costante.

Ci asteniamo dal discutere se le nostre esperienze possano servire di appoggio ad una piuttosto che ad un' altra delle varie ipotesi proposte per spiegare l' azione della luce sulla resistenza elettrica del selenio. Notiamo solo, che, qualora si ammetta l'analogia fra la conduttività elettrica e la termica, le esperienze nostre sarebbero contrarie alla ipotesi che l' azione della luce si eserciti esclusivamente sui seleniuri formati a contatto cogli elettrodi. Non resta tuttavia escluso che possano influire quei seleniuri, i quali esistono sempre nel selenio del commercio, anche quando si vende per puro. Ritorneremo forse su questo argomento; intanto a noi basta avere constatato un fatto, che crediamo il primo nel suo genere, la influenza cioè della luce sulla conducibilità calorifica di un corpo.

Padova, R. Università, maggio 1887.

Su qualche reazione del cloralio;

di O. REBUFFAT.

In relazione con altri lavori già eseguiti (ed in corso) in questo Laboratorio sull'introduzione dei primi termini della serie delle aldeidi $C_nH_{2n}O$ nella reazione di Perkin io ho studiato il modo di comportarsi del cloralio.

Ho fatto agire il cloralio sull'acetato, il propionato ed il fenilacetato sodico secchi, in presenza di anidride acetica, e, benchè non abbia potuto ottenere gli acidi clorurati corrispondenti alla reazione di Perkin, pure non credo inutile comunicare i risultati delle mie ricerche.

Io ho specialmente fatto un esame accurato della reazione fra l'acetato sodico ed il cloralio in presenza di anidride acetica.

Il cloralio da me adoperato era preparato alla ordinaria maniera e rettificato su carbonato calcico precipitato.

Il cloralio si combina da solo con l'acetato sodico: mescolando pesi equimolecolari di acetato e di cloralio si avverte forte elevazione di temperatura e dopo poco tempo la massa si solidifica. Raccolto il prodotto solido e versato in un eccesso di cloralio che ho fatto bollire per qualche minuto, ho filtrato poi il cloralio in eccesso ed ho lavato la sostanza con etere anidro. Una determinazione di sodio allo stato di solfato mi ha dato Na 9,43 $^0/_0$ mentre per $C_2Cl_3HO + C_2H_3ONa$ si calcola Na 10 $^0/_0$. La sostanza è bianca, microcristallina, insolubile nel cloralio, solubile *completamente* nell'acqua che la decompone. L'alcool la decompone dando alcoolato di cloralio.

Ugualmente si ha elevazione di temperatura mescolando il cloralio al propionato ed al fenilacetato, ma io non ho esaminato i prodotti della combinazione.

Aggiungendo anidride acetica la combinazione di acetato e cloralio viene distrutta, si ha ancora elevazione di temperatura, la massa diviene liquida, poi lascia separare una parte cristallina.

La reazione fra il cloralio e l'acetato sodico in presenza di anidride acetica, essendo le tre sostanze in pesi equimolecolari, più un eccesso di pochi grammi per l'anidride acetica, dipende poi dalla temperatura.

Sino a 130° non si ha altro fenomeno che la formazione di acetato di cloralio. Io ho variato in molti modi le condizioni dello scaldamento; sia tenendo la mescolanza per quindici giorni a bagno d' acqua salata, sia tenendola per vario tempo a 110°, 115-130°, ma il prodotto della reazione non conteneva che acetato sodico ed acetato di cloralio, più delle tracce di una sostanza bruna amorfa a funzione acida.

Al disopra di 130° si comincia ad avere un lento sviluppo di gas che diventa molto rapido a 160°. I gas che si svolgono sono composti di anidride carbonica, ossido di carbonio e cloruro di metile, specialmente abbondanti i due primi; del resto le proporzioni loro relative variano successivamente nel corso dell'esperienza.

Facendo l' esperienza in un apparecchio a ricadere e continuando a scaldare sino a che lo sviluppo di gas sia quasi cessato, ciò che resta nel palloncino è una polvere nera imbevuta di un liquido bruno ed oleoso. Il liquido è formato principalmente da acetato di cloralio e poco acido acetico, e la polvere contiene del cloruro sodico in abbondanza più una sostanza nera polverosa, insolubile nell'acqua e nell'alcool o l'etere ma solubile invece nelle soluzioni alcaline che colora intensamente in bruno-nero.

Non avendo trovato nè cloroformio, nè cloruro di metilene, nè acido formico fra i prodotti della reazione, mi nacque il sospetto che il prolungato riscaldamento a ricadere ne avesse causato la distruzione, onde rifeci l'esperienza in apparecchio a distillare munito di un pallone collettore a due tubolature al quale erano uniti due tubi a U raffreddati con sale e neve. Scaldando fra 160° e 170° si ebbe insieme allo sviluppo di gas un distillato nel pallone collettore (nei tubi non si raccolse nulla), che raccolto e frazionato non conteneva nè cloroformio, nè acido formico, ma solo acido acetico, anidride acetica ed un poco di acetato di cloralio. Nel palloncino restò una sostanza solida porosa, formata dalla solita polvere nera, cloruro sodico ed un poco di acetato sodico.

Onde completare il quadro della reazione basta aggiungere che trattando il prodotto della stessa con acqua si avverte sempre odore di acetone, benchè io non sia riuscito ad isolarlo.

Da questi risultati può trarsi la conclusione che l'acetato sodico distruggendo la molecola del cloralio non agisca alla maniera ordinaria degli alcali scindendola in formiato e cloroformio, ma attacchi direttamente il cloro. Questa reazione potrebbe quindi paragonarsi, nella sua prima fase all'azione del solfito potassico sul cloralio studiato da Ratke (Liebig An. 161) nella quale dei resi-

dui – SO_3K sostituiscono gli atomi di cloro. Si formerebbero conseguentemente degli eteri misti come.

$$C_2H_3O.O.CCl_2\text{-}CH(OC_2H_3O)_2$$
$$(C_2H_3O)_2:O_2:CCl.CH.(OC_2H_3O)_2$$
$$(C_2H_3O)_3 : O_3 : C.CH(OC_2H_3O)_2$$

i quali poco stabili (a simiglianza degli eteri ortoformici) si decomporrebbero appena formati.

In occasione di queste ricerche sul cloralio ho avuto anche occasione di osservare che l'acetato di cloralio relativamente così stabile si decompone facilmente in presenza dell'alcool. Lasciando per qualche giorno a sè una mescolanza di acetato di cloralio e di alcool (sia anidro che idrato) si avverte di poi l' odore di etere acetico e la distillazione permette di avere facilmente questa sostanza, più dell' alcoolato di cloralio. La reazione è più rapida e completa se si scalda la mescolanza per qualche ora a ricadere. Ho fatto pure poche esperienze sul modo di comportarsi dell' alcoolato di cloralio con l' acetato sodico. Scaldando a ricadere dell'alcoolato di cloralio con una soluzione di acetato sodico nell' alcool assoluto, si ha produzione abbondante di cloroformio e acido formico; scaldando invece dell'alcoolato di cloralio con acetato sodico e anidride acetica, sino a 150° non si ha che formazione di etere acetico, di acetato di etilcloralio in abbondanza e di acetato di cloralio in minor quantità.

Accennerò brevemente in ultimo ai risultati ottenuti con il propionato ed il fenilacetato sodico.

La reazione finale della mescolanza avviene per il propionato a temperatura più bassa che per l'acetato, cioè a 130°. I saggi fatti a bagno d'acqua salata e a 115° non mi diedero alcun indizio dell'acido cercato.

Ugualmente col fenilacetato. Con questo sale ho trovato dell'acido benzoico fra i prodotti della reazione finale.

Tanto nel caso del fenilacetato che del propionato merita qualche attenzione la parte neutra del prodotto dalla reazione.

Nei saggi fatti con queste sostanze a 115° trattando il prodotto con acqua si separa un olio pesante; che dopo lavamento con carbonato sodico, costituisce la parte neutra. Oltre a contenere dell'acetato di cloralio in abbondanza, esso contiene in piccola quantità delle sostanze che bollono a più alta temperatura di quest'ultimo, più delle sostanza brune resinose che alla distillazione si decompongono con abbondante svolgimento di acido cloridrico.

Pel fenilacetato il prodotto neutro distillato sotto la pressione di 6 cm. di mercurio, diede oltre l'acetato di cloralio (che a quella pressione bolle a 150°) una piccola porzione di una sostanza che passò a 190° e col raffreddamento divenne solida. Forma delle laminette bianche che fondono a 104-107°. Cogli alcali dà cloroformio ed acido fenilacetico. La ottenni in quantità troppo tenue per essere analizzata: potrebbe essere del fenilacetato di cloralio.

Concludendo: se nelle mie esperienze io non ho potuto ottenere la combinazione del cloralio coi sali sodici nel senso della reazione di Perkin, non intendo con ciò inferirne che tale combinazione sia impossibile. Certo è però che la grande attività chimica della molecola del cloralio renderà sempre molto complessi i risultati delle esperienze, ed inoltre le proprietà che secondo la loro struttura spetterebbero ai probabili acidi prodotti dalla sintesi ne formano dei corpi specialmente adatti a subire delle reazioni secondarie; onde sarà sempre difficile l'assicurarsi della loro formazione quando essa avvenga solo per una piccola parte delle sostanze impiegate.

Istituto Chimico della R. Università di Napoli. Settembre 1887.

Composti dell'allossane colle amine aromatiche;

di GUIDO PELLIZZARI.

L'allossane, in soluzione acquosa, dà colle basi aromatiche dei composti di addizione, che non sono sali e dei quali non si può più ricavare la base adoperata. Mentre nell'anno passato, io avevo cominciato lo studio di queste sostanze, comparve una nota di Ciamician e Silber (1) sopra un composto d'addizione dell'allossane col pirrolo, il quale composto mostrava un comportamento del tutto simile a quello dei derivati ch'io avevo ottenuto colle amine aromatiche.

A stabilire definitivamente la formula di costituzione del loro composto gli autori credevano utile di fare ulteriori studî specialmente sopra qualche sostanza analoga. Però l' egregio amico dot-

(1) *Gazz. Chim. Ital.* 1886, p. 357.

tor Ciamician, saputo ch'iò già m'occupavo dell'argomento, mi lasciava interamente libero il campo, comunicandomi per altro qualche suo resultato, che stava in perfetto accordo con quelli già da me ottenuti.

ALLOSSANE E α NAFTILAMINA

Agitando una soluzione acquosa concentrata e quasi bollente di allossana con α naftilamina fusa , dopo poco tempo il liquido si colora in rossiccio e quindi si separa una sostanza biancastra in piccoli cristallini aghiformi. Col raffreddamento il liquido depone una nuova quantità di prodotto. Si filtra , si lava accuratamente coll'acqua e quindi si tratta con poco alcool leggermente riscaldato, per asportare la naftilamina inalterata. Rimane così un corpo bianco in piccoli cristalli aghiformi.

I. Gr. 0,2282 dettero gr. 0,4904 di CO_2 o gr. 0,790 di H_2O.

II. gr. 0,1952 dettero cc. 24 d'azoto a 22°,5, e 763 mm. corrispondenti a cc. 22,26 a 0° e 750 mm. gr. 0,027963 N.

III. gr. 0,2114 dettero cc. 26,2 d'azoto e 22° e 717 mm. corrispondenti a cc. 24,6 a 0° e 760 mm. = gr. 0,030776 N.

E sopra 100 parti

	trovato		
	I	II	III
C =	58,60	—	—
H =	3,84	—	—
N =	—	14,37	14,43

Questi valori corrispondono ad un prodotto d'addizione della naftilamina coll'allossane.

$$\underset{\text{Allossane}}{C_4H_2N_2O_4} + \underset{\text{Naftilamina}}{C_{10}H_7.NH_2} = \underset{\text{Nuovo composto}}{C_{14}H_{11}N_3O_4}$$

per il quale si calcola

C = 58,94
H = 3,85
N = 14,73

Il composto, che per ora chiamerò *naftilaminallossane*, è insolubile nell'acqua, poco solubile in etere , benzina e cloroformio , a lungo coll'alcool vi si scioglie assai bene e si depone per raffreddamento in aghi bianchi, trasparenti, molto sottili. Nell'acido acetico si scioglie e cristallizza inalterato. Coll'acido solforico concentrato si colora in verdastro, la quale colorazione si rende più intensa coll'aggiunta di una goccia di acido nitrico. La naftilamin-

allossane si forma anche a freddo lasciando in contatto l'allossane e la naftilamina in soluzione idro-alcoolica. Questo composto fu pure preparato sciogliendo a caldo nella soluzione d'allossane il cloridrato della naftilamina. Inoltre esso si può ottenere anche dall'allossantina, riscaldando colla naftilamina una soluziane acqnosa di questo composto. In breve tempo si separa una sostanza bianca cristallizzata, che nell'analisi e in tutte le sue proprietà si mostrò identica alla naftilaminallossane.

I. Gr. 0,2670 dettero gr. 0,5772 di CO_2 e gr. 0,1002 di H_2O.

II. gr. 0,2094 dettero cc. 27 d'azoto a 23°,5 e 760 mm. corrispondenti a cc. 24,87 a 0° e 760 mm. = gr. 0,03124. N.

Sopra 100 parti:

	trovato I	trovato II	calcolato per $C_{14}H_{11}N_3O_4$
C =	58,95	—	58,94
H =	4,16	—	3,85
N =	—	14,90	14,73

É quindi probabile, che in quelle condizioni, l'allossantina si scinda, dando allossane e che questa reagisca colla naftilamina.

La naftilaminallossane, benchè sia un prodotto d' addizione delle due sostanze, non è un sale. È neutra e non si scioglie nè negli acidi, nè nell'ammoniaca. La potassa fredda e diluita la scioglie benissimo, sviluppando ammoniaca e formando il sale potassico di un nuovo acido, che si precipita quando si neutralizza la soluzione alcalina con un acido. È alquanto colorato in rosso e si purifica cristallizzandolo dall'alcool acquoso. Così si ottiene in lunghi aghi lucenti, insolubili in etere, benzina e cloroformio, molto solubili in alcool ed acido acetico.

Seccato nel vuoto dette all'analisi i seguenti risultati:

I. Gr. 0,2504 dettero gr. 0,5392 di CO_2 e gr. 0,0802 di H_2O.

II. gr. 0,2198 dettero cc. 19 d'azoto a 23°,5 e 762 mm. corrispondenti a cc, 17,54 a 0° e 760 mm. = gr. 0,02203 N.

Sopra 100 parti:

	trovato I	trovato II	calcolato per $C_{14}H_{10}N_2O_5$
C =	58,72	—	58,75
H =	4,55	—	3,49
N =	—	10,02	9,79

Quest'acido a 110° perde una molecola di acqua, che riprende poi cristallizzandolo nuovamente dall'alcool acquoso.

I. gr. 0,2706 di sostanza tenuta a 110° dettero gr. 0,6248 di CO_2 e gr. 0,0676 di H_2O.

trovato %	calcolato per $C_{14}H_8N_2O_4$
C = 62,97	62,68
H = 2,77	2,98

Bollito colla potassa o colla barite quest'acido perde anidride carbonica ed ammoniaca, ma non mi fu possibile riavere dalla soluzione nessuna sostanza ben definita.

La β-*naftilamina* fatta reagire nelle stesse condizioni colla allossane *non dà nessun composto simile* e si comporta perciò in questa reazione del tutto differentemente dalla α naftilamina.

ALLOSSANE E ANILINA

Aggiungendo anilina ad una soluzione concentratissima di allossane, il liquido si rapprende in una massa solida cristallizzata. Questa sostanza rappresenta un sale dell'anilina coll'allossane. L'asciata a sè allo stato umido o meglio sciolta nell'acqua e scaldata si trasforma in un nuovo composto, che non ha più i caratteri di un sale e dal quale non si separa più l'anilina. La preparazione fu fatta nel seguente modo:

Grammi 20 d'allossane furono sciolti in 100 cc. d'acqua, scaldando leggermente e quindi furono aggiunti gr. 10 d'anilina agitando un poco e lasciando poi tutto in riposo. Il liquido si colora in rosso e lentamente si depone una sostanza cristallina. Dopo due giorni la parte solida fu raccolta sul filtro, lavata con acqua e quindi con un poco d'alcool per asportare l'anilina rimasta inalterata. Il nuovo composto si scioglie a caldo nell'alcool da cui cristallizza in aghi lucenti bianchi, i quali scaldati, si colorano in bruno e a 248° si decompongono. Anche nell'acqua bollente si scioglie discretamente e si ottiene cristallizzato in isquame assai belle; è necessario non prolungare di molto il riscaldamento della soluzione altrimenti si decompone parzialmente ed il prodotto è scuro e poco ben cristallizzato. I valori ricavati dall'analisi corrispondono ad un prodotto d'addizione dell'allossane e anilina.

$$\underset{\text{Allossane}}{C_4H_2N_2O_4} + \underset{\text{Anilina}}{C_6H_5NH_2} = \underset{\text{Anilallossane}}{C_{10}H_9N_3O_4}$$

I. Gr. 0,2434 dettero gr. 0,4566 di CO_2 e gr. 0,0894 di H_2O.
II. gr. 0,2162 dettero cc. 31,2 d'azoto a 11° e 758 mm. cor-

rispondenti a cc. 29,91 a 0° e 760 mm. = gr. 0,03757 N.

E su 100 parti:

	trovato		calcolato per $C_{10}H_9N_3O_4$
	I	II	
C =	51,12	—	51,06
H =	4,08	—	3,82
N =	—	17,37	17,85

L'anilallossane si comporta come un acido amidato. Infatti si scioglie negli acidi minerali per dare i respettivi sali.

Cloridrato di anilallossane $C_{10}H_9N_3O_4,HCl$. Sospendendo in poca acqua l'anilallossane polverizzata e versandovi a goccie l'acido cloridrico, la sostanza si scioglie e dopo pochi momenti si depone il cloridrato in aghetti bianchi trasparenti. Cristallizzati nuovamente dall'acqua si possono avere aghi lunghi anche un centimetro.

La determinazione del cloro fu fatta col metodo di Volhard.

Sostanza impiegata gr. 0,0150

Soluzione normale decima di argento c.c. 5,5

Cloro corrispondente gr. 0,01925

	trovato %	calcolato per $C_{10}H_9N_3O_4HCl$
Cl=	13,01	13,07

Dalla soluzione acquosa del cloridrato , saturato coll' ammoniaca precipita inalterata l'anilallossane.

Sale argentico $C_{10}H_8AgN_3O_4$. Si ottiene sospendendendo nell'acqua l'anilallossane , aggiungendo ammoniaca fino a che tutta sia disciolta e quindi nitrato d'argento.

Precipita una polvere bianca che fu disseccata nel vuoto fino a peso costante.

Gr. 0,4356 dettero gr. 0,1408 d'argento e sopra 100 parti

	trovato	calcolato
Ag =	32,32	31,58

Negli alcali fissi l'anilallossana si scioglie decomponendosi. La reazione si fa a freddo con soluzione di potassa al 10 %. Si nota un forte sviluppo d' ammoniaca. Si lascia la soluzione in riposo per un paio d' ore e quindi si aggiunge acido acetico. Si svolge allora molto acido carbonico, mentre si separa una sostanza biancagiallina. Raccolta sul filtro, lavata coll' acqua e cristallizzata dall'etere acetico, si presenta in aghetti bianchi poco solubili nell'acqua e nell'etere, molto nell' alcool. Le soluzioni alcooliche e a-

cquose bollite a lungo si colorano per parziale decomposizione del composto. All'analisi dette numeri corrispondenti alla formola.

$$C_9H_8N_2O_3$$

I. Gr. 0,2390 dettero gr. 0,4924 di CO_2 e gr. 0,0962 di H_2O.

II. gr. 0,2230 dettero cc. 26,2 d'azoto a 7°,5 e 769 mm. corrispondenti a cc. 25,8 a 0° e 760 mm. = gr. 0,032409 N.

III. gr. 0,2268 dettero cc. 26,5 d'azoto a 7°,5 e 773 mm. corrisponddenti a cc. 26,23 a 0° e 760 mm. = gr. 0,03295 N.

E sopra 100 parti:

	trovato			calcolato
	I	II	III	
C =	56,18	—	—	56,25
H =	4,47	—	--	4,16
N =	—	14,53	14,52	14,58

La decomposizione dunque dell'anilallossane colla potassa può esprimersi colla seguente equazione

$$C_{10}H_9N_3O_4 + H_2O = C_9H_8N_2O_3 + NH_3 + CO_2$$

Il composto, ottenuto dall'anilallossana per mezzo della potassa, non fonde; a 180° si decompone sviluppando gas, mentre la parte solida si colora in rosso: e a 285° subisce una più profonda decomposizione e lascia finalmente un residuo nero. Si scioglie benissimo nelle soluzioni degli idrati e dei carbonati alcalini, da cui precipita inalterato coll' aggiunta di acido acetico. Adoperando un acido minerale il composto si ridiscioglie nell'eccesso dell'acido.

Sale argentico $C_9H_7AgN_2O_3$. Si scioglie l' acido in ammoniaca diluita e si aggiunge del nitrato di argento. Precipita in fiocchi bianchi, che poi si riuniscono in una polvere cristallina, solubile a caldo nell'acqua, da cui si separa per raffreddamento in aghetti lucenti aggruppati in masse concentriche.

Gr. 0,4468 di sale argentico seccato nel vuoto dettero gr. 0,1614 di argento, e su 100 parti:

	trovato	calcolato
Ag=	36,12	36,12

Quest'acido bollito colla potassa o colla barite si decompone ulteriormente svolgendo ammoniaca e perdendo acido carbonico, che si fissa sulla base. Per quanto abbia tentato non mi fu pos-

sibile ricavare un prodotto ben caratterizzato da questa ulteriore azione degli alcali.

Distillando a secco l'anilallossana la massa si rigonfia e poi si carbonizza, mentre si ha un notevole sviluppo d'ammoniaca, di acido carbonico e di vapori gialli, che si condensano in un olio nella parte più fredda dell'apparato. Lo stesso avviene quando la distillazione si compie in presenza di calce o di polvere di zinco. Il prodotto della distillazione si tratta con poca acqua per sciogliere il carbonato ammonico, e quindi coll' etere si estrae la parte oleosa. Essa ha proprietà basiche e distillandola col vapore d'acqua, si ottiene una sostanza bianca cristallizzata, fusibile a 45° e che mostrò tutte le proprietà e le reazioni caratteristiche della *paratoluidina*. Questa base è il principale prodotto della distillazione, ma trovasi inoltre, in piccola quantità, un'altra base che non distilla col vapor d'acqua e che non ho potuto peranco carattezzare. Se l'anilallossana è completamente pura e scevra d'anilina libera, allora nei prodotti della distillazione non si trova neppure una traccia di questa base. L'acido, che si ottiene trattando l'anilallossane colla potassa, dà colla distillazione secca gli stèssi prodotti.

Similmente all'anilina si comportano coll'allossane alcune basi omologhe.

O- Toluidinallossane. Si aggiunge la toluidina ad una soluzione concentrata d' allossane, si scalda un poco la mescolanza e la si lascia quindi a se per un giorno. Si presenta in aghetti bianchi, che si decompongono senza fondere. Ha proprietà di base e di acido. Colla potassa si decompone perdendo ammoniaca ed acido carbonico e formando un nuovo acido. *La paratoluidina non dà coll'allossane nessun composto analogo.*

Cumidinallossane. Fu ottenuta sciogliendo la pseudo cumidina in una soluzione di allossane. In primo luogo si forma, come coll'anilina, un composto salino, che cristallizza in aghi lunghi. Questo, sciolto in acqua e scaldato, si trasforma nella cumidinallossane, che si separa dal liquido in forma di una polvere bianca, formata di minutissimi cristalli. Colla potassa dà un acido, per eliminazione di ammoniaca e di anidride carbonica.

Colle basi *secondarie* si possono ottenere gli stessi derivati allossanici che si hanno colle primarie.

ALLOSSANA E METILANILINE

Riscaldando per poco tempo una soluzione d' allossane colla

metilanilina, il liquido si colora fortemente in rosso , poi si scolora alquanto e, per raffreddamento, la soluzione si rapprende in una massa cristallina quasi bianca. La reazione, più lentamente, avviene anche a freddo.

Gr.10 d'allossane furono sciolti in 50 cc. d'acqua e quindi aggiunti gr. 7 di metilanilina; agitata la mescolanza, fu poi lasciata in riposo. Il giorno dopo si osservava in seno al liquido un prodotto solido bianco, cristallizzato, che venne raccolto e lavato prima coll'acqua e quindi con poco alcool , per asportare la metilanilina , che era rimasta frammista al nuovo composto. In questo modo si ottennero gr. 8,5 di monometilanilallossane. La sua composizione è espressa dalla formola

$$C_{11}H_{11}N_3O_4 = \underset{\text{Allossano}}{C_4H_2N_2O_4} + \underset{\text{Metilanilina}}{C_6H_5.NHCH_3}$$

come è dimostrato dalle analisi seguenti:

I. gr. 0,2536 dettero gr. 0,4932 di CO_2 e gr. 0,1056 di H_2O.

II. gr. 0.2470 dettero cc. 34,5 di azoto a t° 19,5 e 764 mm. corrispondenti a cc. 32,37 a 0° e 760 mm. = gr. 0,04066 N.

E su 100 parti:

	trovato		calcolato
	I.	II.	
C =	53,03	—	53,01
H =	4,62	—	4,41
N =	—	16,46	16,86

La metilanilallossane si scioglie assai bene nell'alcool e discretamente nell'acqua bollente, da cui cristallizza in isquamette bianche splendenti. È più facilmente decomponibile dell' anilallossane e basta far bollire per poco tempo la sua soluzione acquosa, perchè si sviluppi ammoniaca e il liquido si colori in bruno. Si scioglie facilmente negli acidi per dare dei sali ben cristallizzati

Cloridrato di metilanilallossane $C_{11}H_{11}N_3O_4,HCl$. Si sospende il composto nell'acqua si aggiunge a goccia a goccia l'acido cloridrico. Tutto si scioglie e dopo poco si separano dei prismetti bianchi del cloridrato.

Sostanza adoprata gr. 0,1998

Soluzione normale decima di argento cc. 6,85.

Cloro corrispondente gr. 0,024317

	trovato	calcolato
Cl =	12.17	12,43

La metilanilallossane si scioglie nell'ammoniaca e coll'aggiunta di nitrato d'argento forma un sale argentico. Nella potassa fredda e diluita si scioglie molto facilmente sviluppando ammoniaca. La soluzione alcalina, trattata con acido acetico, svolge acido carbonico in gran quantità e si separa un composto bianco giallino, che si comporta come quello ottenuto coll' anilallossane. È meno stabile di questo e non si può cristallizzare, benchè si sciolga facilmente nei comuni solventi.

Altre amine secondarie possono dare coll' allossane composti analoghi.

Difenilaminallossane. Si mescolano i due costituenti, si aggiunge poca acqua e si scalda per pochi minuti, agitando la massa con una bacchetta. La poltiglia si lascia in riposo per un giorno, si tratta poi con acqua tiepida e si decanta. Rimane una sostanza semifluida; la quale sciolta in poco alcool freddo, se ne separa dopo poco sotto forma di una polvere cristallina. Colla potassa dà un acido per eliminazione di ammoniaca e di anidride carbonica. Le propietà basiche sono pochissimo pronunziate.

Finalmente anche le basi *terziarie* danno coll' allossane derivati analoghi a quelli ottenuti colle primarie e secondarie.

ALLOSSANE E DIMETILANILINA

Scaldando una soluzione di allossane colla dimetilanilina fino all'ebollizione, il liquido si colora in rosso intenso e dopo poco si separano dei cristalli bianchi lucenti di *dimetilanilallossane*, i quali aumentano per raffreddamento del liquido.

Una maggiore rendita si raggiunge nel seguente modo: Grammi 25 d'allossane furono sciolti in 150 cc. d'acqua e quindi aggiunti 20 gr. di dimetilanilina. La mescolanza fu leggermente scaldata e quindi lasciata a sè. Lentamente cominciò a formarsi la dimetilanilallossane; il giorno dopo il composto fu raccolto e levato nel solito modo. Si ottenevano così gr. 32,7 di prodotto in piccoli aghetti bianchi, che a 230° si decompongono. La sua composizione è espressa dalla formula

$$C_{12}H_{13}N_3O_4.H_2O$$

I. grammi 1,4608 di sostanza seccata all'aria perdettero a 100° gr. 0,0994 di H_2O.

II. grammi 2,0882 di sostanza seccata all'aria perdettero a 100° gr. 0,1404 di H_2O.

III. grammi 0,2486 di sostanza seccata all'aria dettero cc. 32 d'azoto a 19°,5 e 760 mm. corrispondenti a cc. 29,8 a 0° e 760 mm. = gr. 0,03743 N.

IV. grammi 0,2834 di sostanza seccata all'aria dettero gr. 0,5334 di CO_2 e gr. 0,1284 di H_2O, e sopra 100 parti:

	trovato				calcolato
	I	II	III	IV	
H_2O =	6,80	6,72	—	—	6,40
C =	—	—	51,33	—	51,24
H =	—	—	5,03	—	5,33
N =	—	—	—	15,05	14,94

La dimetilanilossane è pochissimo solubile nell'acqua, assai nell'alcool bollente, da cui si depone in isquamette bianche madreperlacee, che non contengono più l'acqua di cristallizzazione. È meno decomponibile del composto dell'anilina e della metilanilina. Cogli acidi forma dei sali molto ben cristallizzati.

Cloridrato di dimetilanilallossane $C_{12}H_{13}N_3O_4.HCl$. Si aggiunge acido cloridrico alla dimetilanilallossane. Dove l'acido si versa, la sostanza si scioglie e immediatamente cristallizza il cloridrato. Cristallizzandolo nuovamente dall'acqua si presenta in gruppi di lunghi aghi bianchi trasparenti.

I. Sostanza adoperata gr. 0,1576.

Soluzione normale decima d'argento cc. 5,20.

Cloro corrispondente gr. 0,01846.

II. gr. 0,2454 di cloridrato dettero gr. 0,117 di ClAg corririspondente a gr. 0,0289 Cl.

	trovato %		calcolato
	I	II	
Cl =	11,71	11,77	11,86

Nitrato di dimetilanilallossane. Si prepara come il cloridrato, cristallizza in tavole sottili, lunghe talvolta più di un centimetro ed aventi forma di losanga.

Ossalato normale. Prendendo le quantità calcolate delle due sostanze e sciogliendole a caldo nell'acqua, il sale cristallizza in tavole quadrangolari di colore giallino. È poco solubile nell'acqua fredda.

Biossalato. Sciogliendo nell'acqua la dimetilanilallossane con un eccesso di acido ossalico, si depone questo sale in mammelloni

formati di piccoli cristalli gialli , che col tempo diventano verdi. È assai solubile nell'acqua.

Tutti questi sali, trattati coll'ammoniaca , liberano inalterata la dimetilanilallossane; è del resto necessario non eccedere coll'ammoniaca, altrimenti il composto si discioglie come sale ammoniaco.

Sale argentico $C_{12}H_{12}AgN_3O_4$. La soluzione ammoniacale di dimetilanilallossane dà col nitrato d' argento un precipitato bianco di sale argentico, Così ottenuto non dà all'analisi resultati troppo costanti ed esatti. Meglio lo si prepara sciogliendo la dimetilanilallossane nell' alcool e quindi aggiungendo goccia a goccia una soluzione acquosa di nitrato d'argento. Il precipitato fu lavato con alcool e poi coll'acqua e seccato nel vuoto fino a peso costante

gr. 0,636, dettero gr. 0,1836 di argento.

	trovato	calcolato
Ag =	28,86	28,95

La dimetilanilallossane si scioglie a freddo nella potassa diluita sviluppando ammoniaca. Lasciata a se la soluzione per un paio d'ore e saturata quindi con acido acetico, svolge in gran quantità anidride carbonica , formandosi nel tempo stesso un precipitato bianco gialliccio. Cristallizzato dall' alcool questo nuovo composto si presenta in piccoli aghetti appiattiti , che a 281° si decompongono senza fondere. Si sciolgono poco nell'acqua calda, molto nell'alcool e nell' acetico. L'analisi dà numeri corrispondenti alla formola

$$C_{10}H_{12}N_2O_3$$

I. gr. 0,2340 dettero gr. 0,5170 di CO_2 e gr. 0,123 di H_2O.

II. gr. 0,2082 dettero cc. 21,5 d'azoto a 10°,5 e 750 mm. corrispondenti a cc. 20,43 a 0° e 760 mm. = gr. 0,02566 N, sopra 100 parti

	trovato I	trovato II	calcolato
C =	60,02	—	60,00
H =	5,83	—	5,45
N =	—	12,32	12,72

L'azione della potassa sopra la dimetilanilallossane può esprimersi colla seguente equazione

$$C_{12}H_{13}N_3O_4 + H_2O = C_{11}H_{12}N_2O_3 + NH_3 + CO_2$$

Il nuovo composto ha reazioni acide, benchè si sciolga anche

negli acidi minerali. Bollito colla barite sviluppa ammoniaca, mentre si separa del carbonato di bario. Però non mi fu possibile di separare il nuovo prodotto di decomposizione.

La dimetilanillossane, distillata a secco, rigonfia, si carbonizza, mentre si sviluppa ammoniaca ed acido carbonico e distilla un olio giallo di proprietà basiche. Fu aggiunto acqua al distillato per sciogliere il carbonato ammonico, e la base estratta coll'etere fu quindi distillata col vapore d' acqua. Si ottenne un liquido leggermente colorato, più leggero dell'acqua. Analizzato il suo cloroplatinato si trovò corrispondere a quello della dimetiltoluidina.

gr. 0,1749 di cloroplatinato dettero gr. 0,0498 di platino.

	trovato %	calc. per $(C_9H_{13}N.HCl)_2PtCl_4$
Pt =	28,47	28,62

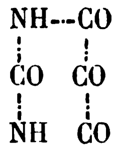
Nei punti d'ebollizione delle tre dimetiltoluidine si mostra assai poca differenza e non avendo molto materiale a mia disposizione, non potei constatare quale dei tre isomeri avessi ottenuto.

Altre basi terziarie aromatiche danno coll' allossane derivati analoghi.

Dietilanilallossane. Si prepara come il derivato della dimetilanilina ed ha identiche proprietà. È una sostanza assai stabile che si presenta in aghetti bianchi, solubili nell'alcool e poco nell'acqua.

Colla potassa dà , per eliminazione di ammoniaca e di anidride carbonica, un acido che cristallizza dall'alcool in isquamette bianche.

Riguardo alle costituzione di questi composti di condensazione bisognerà in primo luogo stabilire in qual punto della catena allossanica



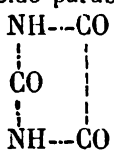
si leghi la base aromatica. A questo proposito mi sembra fuor di ogni dubbio, che la reazione avvenga nel gruppo acetonico. All'infuori delle considerazioni generali, che assegnano a simili gruppi

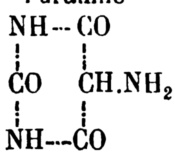
una maggiore reazionabilità, ci sono poi molti argomenti particolari, che militano in favore di quest'ammissione.

L'allossane dà coll'idrossilamina l'allossanossimo, invece i derivati quì descritti rimangono indifferenti all'idrossilamina (1) ed alla fenilidrazina; essi cioè non mostrarono più nessuna reazione acetonica.

Altri composti del gruppo urico e di costituzione simile all'allossane, ma che non rinchiudono nessun gruppo acetonico, come sarebbero

l'acido parabanico e l'uramile

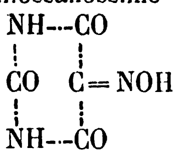


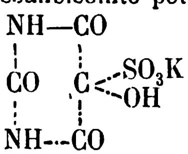


non reagiscono colle amine aromatiche e solo con quelli di proprietà acide si hanno dei composti *salini*, che però non si trasformano in derivati analoghi a quelli testè descritti.

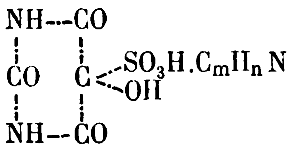
In ultimo è da osservarsi che adoprando l' allossane, in cui il gruppo acetonico sia impegnato in qualche modo, come nell'

allossanossimo o allossanbisolfito potassico





non si ha più nessuna reazione. Anzi debbo far notare a questo proposito che le basi aromatiche primarie, secondarie e terziarie sciolte in una soluzione di gas solforoso si comportano come i bisolfiti alcalini, dando dei bellissimi composti cristallizzati



del tutto simili a quelli ottenuti da U. Schiff colle basi primarie

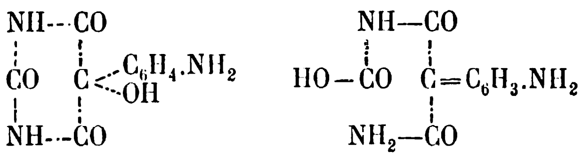
(1) Ciamician mi comunicava gentilmente d'aver provato anch' esso la reazione dell'idossilamina sul derivato pirrolico e su quello dell' anilina senza avere avuto nessun resultato.

ed altre aldeidi ed acetoni (1). Questi allossanbisolfiti, ch'io mi riserbo di descrivere in seguito, bolliti anche per qualche tempo ed in presenza di un eccesso di base non danno quei composti di addizione.

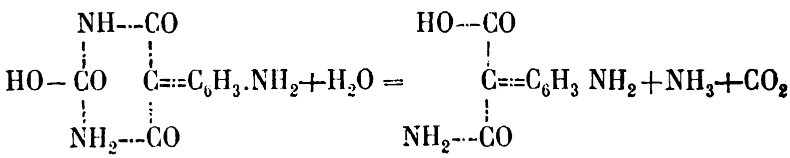
Risulta così la questione del posto in cui entrano le basi nell'allossane, rimane a discutere in qual forma e modo esse vi entrano.

In generale, agendo gli acetoni e le aldeidi sulle amine primarie, senza l'intervento di un disidratante, l'ossigeno dei primi si elimina coi due atomi d'idrogeno tipico dell'amina e sottentra il residuo acetonico o aldeidico, legato allora all'azoto. Nel caso dell'allossane bisogna però escludere questo legame, perchè egualmente si comportano le amine primarie, secondarie, e terziarie, nelle quali ultime non vi è più idrogeno tipico. È quindi necessario ammettere che il legame si faccia mediante il nucleo benzinico dell'amina. Parla in favore di un tale legame il fatto, che nella distillazione secca dell'anilallossane si produce toluidina, come pure si ha dimetiltoluidina in quella della dimetilanilallossane; basi queste che rinchiudono un atomo di carbonio di più che non abbia la base originalmente adoperata alla produzione del composto.

La concatenazione dunque ritenendo dimostrato che essa si compia fra il gruppo acetonico e il nucleo aromatico, può avvenire a seconda di queste due formule, prendendo ad esempio il composto dell'anilina

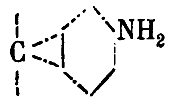


La costituzione espressa dalla formola II dà ragione delle funzioni acide e basiche del composto e chiaramente con essa verrebbe interpretata l'azione della potassa, passando all'acido $C_9H_8N_2O_3$ per eliminazione di ammoniaca e acido carbonico



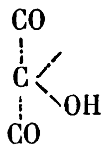
(1) *Gaz. chim. ital.*, 1887

Dall'altra parte però è assai poco probabile che il nucleo benzinico si leghi mediante due suoi atomi di carbonio all'allossane.

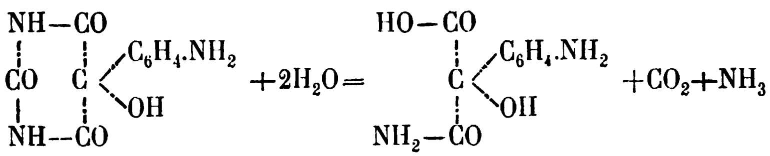


Una tale concatenazione, ch'io sappia, non fu per anco dimostrata in nessuna sostanza aromatica e quindi, non avendo alcuna prova diretta della sua esistenza in questi composti, si rende assai improbabile tutta la formula. È vero che questa difficoltà potrebbe essere eliminata mediante raddoppiamento della formula, ma anche per questa ci manca ogni punto d'appoggio.

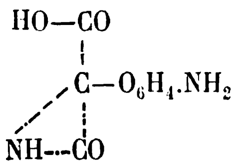
La costituzione espressa collo schema I è quella che subito apparisce come la più probabile. In essa la catena allossanica non appare aperta , le funzioni basiche sono inerenti alla base che vi si lega ; mentre le proprietà acide si devono spiegare colla presenza dell'ossidride nel gruppo



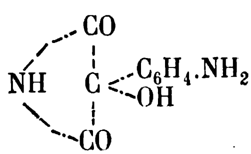
La formazione della toluidina nella distillazione secca è pure molto chiara. Avrei sperato che l'azione della potassa potesse mettere a piena evidenza quella formula, dando l'acido $C_9H_{10}N_2O_4$ a seconda dell'equazione.



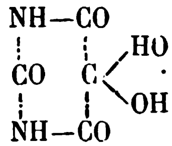
ma l'analisi invece insegna che il composto dovuto all'azione della potassa rinchiude una molecola d'acqua in meno. Non è però difficile che tale reazione si compia in una prima fase e che in seconda si elimini poi quella molecola d'acqua formandosi il composto.



oppure



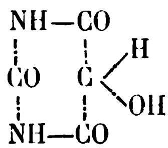
La formula I trova pure un appoggio nella costituzione ammessa per l'allossane idratata, la quale è propriamente la sostanza adoperata in queste reazioni colle amine aromatiche



I nuovi composti non sarebbero allora da considerarsi come formati per addizione diretta dei due costituenti; ma bensì per eliminazione di acqua fra un ossidrile e un idrogeno del nucleo aromatico. Per l' anilina è dimostrato che il legame si fa coll' idrogeno, che si trova in posizione *para* rispetto all' NH_2, avendo ottenuto dalla anilallossane la *para toluidina* , ed ho luogo di credere, che in generale, si ripeta lo stesso anche per le altre amine. Infatti la massima parte delle basi da cui non ebbi i soliti composti, ma solamente dei sali, hanno l'idrogeno in posizione *para* già sostituito. Tali sono, per esempio , la *p*-toluidina, la β-naftilamina, la benzidina, la toluilendiamina (1.2.4). Solo farebbe eccezione la pseudocumidina, per la quale si ammette la costituzione

$\overset{I}{NH_2},\overset{III}{CH_3},\overset{IV}{CH_3},\overset{VI}{CH_3}$.

Stando alla formula I, i composti dell'allossane coll'amine aromatiche potrebbero rappresentarsi anche come derivati dell' acido dialurico o tartronilurea



in cui un atomo d'idrogeno è sostituito da un nucleo aromatico e quindi, per esempio l'anilallossane dovrebbe esser considerata come *amidofeniltartronilurea* e così gli altri composti analoghi. La naftilaminallossane è il solo composto che un poco si discosta dagli altri, specialmente nell' azione della potassa. Purnonostante essa senza dubbio appartiene alla medesima serie di composti e per ciò deve essere ammessa la stessa formula di costituzione. L' o-toluilendiamina, a seconda delle ricerche di Hinsberg (1), si comporta

(1) Berichte, 1885, pag. 1230.

coll'allossane in un modo del tutto speciale dando un derivato della toluilenchinossalina, io, ripetendo l' esperimento, ho preparato il composto e l'ho infatti trovato differente nelle sue reazioni dagli altri da me descritti. Schwarzenbach (1) accenna ad alcuni composti cristallini dell'allossane cogli alcaloidi naturali, io pure provai a fare agire la chinolina, la piridina, la piperidina, la stricnina e la brucina, ma i composti formati si comportano come semplici sali. Nessun composto si ottiene facendo agire l' allossane coll' acido *m*-amidobenzoico, colla nitro-anilina, colla azoamidobenzina e coll'azodiamidobenzina.

Istituto di studii superiori. Firenze, settembre 1887.

Intorno ad alcuni nuovi derivati dell'acido isosuccinico;

Memoria di G. KÖRNER ed A. MENOZZI (2)

Mentre dell'acido succinico si conoscono molti derivati, pochi sono quelli descritti finora dell'acido isosuccinico o metil-malonico. E sembrandoci interessante, per parecchi motivi, la conoscenza di derivati azotati di quest'ultimo acido, abbiamo preparato, partendo dall'acido piruvico, un acido ammido-isosuccinico ed un acido ammido-isosuccinammico, i quali, per la loro isomeria rispettivamente coll'acido aspartico e coll'asparagina, come pure per le trasformazioni di cui sono suscettibili, presentano uno speciale interesse. Per tali ragioni abbiamo studiato dei sali metallici e dei composti cogli acidi un numero maggiore di quanto si suol fare allorchè si ha di mira soltanto di caratterizzare un nuovo acido. Negli esperimenti instituiti per la preparazione degli acidi indicati ottenemmo inoltre l'ammide completa dell' acido α-ammido-isosuccinico, della

(1) Jahresbericht für chemie, 1859, pag. 392.

(2) Di questa memoria fu pubblicato un sunto in questa Gazzetta t. XVII p. 171.

quale non si conosce finora il corrispondente isomero nella serie succinica.

L'ing. Giuseppe La Valle, dietro nostro desiderio, si è assunto lo studio cristallografico delle principali sostanze che descriviamo in questa Memoria.

AMMIDE DELL' ACIDO α-AMMIDO-ISOSUCCINICO.

Abbiamo fatto reagire acido piruvico con acido prussico concentrato (1), scaldando la miscela delle due sostanze, a quantità equimolecolari, in vasi chiusi, dapprima a 30-40°, poscia fin verso i 70°. Dopo abbiamo aggiunto ammoniaca alcoolica (2 mol. per 1 di acido piruvico impiegato), scaldando di nuovo gradatamente fino a 70° circa. In seguito a raffreddamento ottiensi in abbondante quantità un prodotto cristallino in seno ad un liquido denso appena colorato. La massa cristallina, lavata con alcool e cristallizzata dall'acqua, fornisce bellissimi cristalli incolori costituenti grandi tavole a base rombica. Secondo le analisi la composizione della sostanza è $C_4H_9N_3O_2$, Infatti:

Gr. 0,313 di sostanza diedero 0,4192 di CO_2 e gr. 0,2027 di H_2O; gr. 0,2508 di sostanza diedero c.c. 65,5 di azoto a 6° C e a 760 m.m. di pressione.

Questi risultati corrispondono all' indicata formula, poichè si ha:

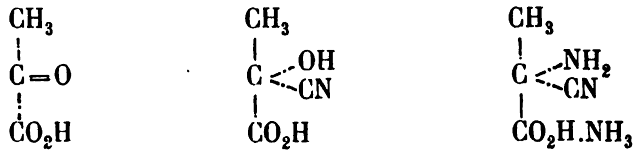
trovato		calcolato per $C_4H_9N_3O_2$
C %	36,51	36,64
H »	7,18	6,87
N »	31,80	32,00

La quale composizione era da prevedersi tenendo conto del modo con cui sogliono reagire i chetoni coll'acido prussico e l'ammoniaca. Difatti dall'acido piruvico doveva aspettarsi in quelle condizioni un prodotto della costituzione rappresentata dalla formula III^a, esprimendo la I^a la struttura dell'acido piruvico, e la II^a quella

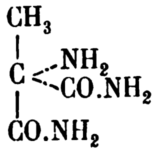
(1) Buoni risultati si hanno con acido prussico del 60-70 %, mentre con acido più diluito si ha una rendita assai minore.

dell'ossinitrile generato dall'azione dell'acido cianidrico sull' acido chetonico.

Iª IIª IIIª



Se non che, mentre la composizione elementare del prodotto coincide effettivamente con quella richiesta dallo schema III, le sue proprietà e vari suoi modi di comportarsi non sono in armonia con quella costituzione. I fatti di cui finora siamo in possesso, ci autorizzano ad assegnare al prodotto una struttura differente e precisamente quella espressa dallo schema seguente.



che corrisponde alla medesima composizione centesimale e che dimostra essere la sostanza l' ammide completa dell' acido α-ammido-isosuccinico.

La sostanza infatti con idrato potassico o idrato baritico svolge rapidamente due molecole di ammoniaca per una di prodotto; mentre fatta bollire con ossido di magnesio, non svolge che una piccola quantità di ammoniaca. Facendo bollire la soluzione della sostanza con nitrato d'argento non ottiensi cianuro d'argento ma solamente lenta riduzione. D'altra parte la sostanza riscaldata entro tubi chiusi con ammoniaca acquosa a 100°, fornisce un isomero dell'asparagina, come si vedrà più sotto. Infine la sostanza si unisce agli acidi per dare composti ben cristallizzabili contenenti il gruppo $C_4H_9N_3O_2$ per ogni molecola di acido monobasico.

Quest'ammide è molto solubile nell'acqua bollente, (1 p. in meno di 3 p. di acqua), a freddo invece è relativamente poco solubile (1 p. richiede circa 20 p. di acqua). Nell' alcool diluito è pure molto solubile a caldo e poco a freddo; nell'alcool concentrato è pochissimo solubile. Riscaldata al tubetto si altera a 200-201°, dando un liquido nero. La sua soluzione acquosa è neutra. Fatta

bollire con acidi minerali in eccesso dà il sale ammonico dell'acido impiegato, anidride carbonica, e α-alanina, rispettivamente il sale dell'α-alanina; fatta bollire invece con idrati alcalini o terralcalini svolge ammoniaca e dà il sale dell' acido α-ammido-isosuccinico, acido più sotto descritto. Dei composti cogli acidi, i quali hanno reazione acida, abbiamo preparato il cloridrato, il solfato ed il nitrato.

Cloridrato dell'ammide dell'ac. α-ammido-isosuccinico. $C_4H_9N_3O_2$.HCl.—L'ammide superiormente descritta fu sciolta nella quantità equimolecolare di acido cloridrico, e la soluzione si mantenne su acido solforico. A grande concentrazione si deposero dei prismi molto sviluppati, lunghi, facilmente solubili nell'acqua. Sciolto il composto in molt' acqua si scinde. È anidro, e la sua composizione corrisponde alla formula sopranotata. Infatti l' analisi ha dato:

Gr. 0,3650 di sostanza diedero gr. 0,3088 di Ag Cl, pari a gr. 0,0764 di Cl: da cui:

	trovato	calcolato per $C_4H_9N_3O_2$.HCl
Cl %	20,93	21,19

Solfato dell'ammide dell'ac. α-ammido-isosuccinico. $(C_4H_9N_3O_2)_2$.SO_4H_2+$2H_2O$.—Sciogliendo la sostanza nella quantità equivalente di acido solforico (1 mol. di ammide per $^1/_2$ mol. di acido solforico), e abbandonando la soluzione all'evaporazione spontanea o su acido solforico, quando il liquido è molto concentrato si depositano dei cristalli trasparenti, di cui alcuni molto grossi, inalterabili all' aria. Contiene due molecole di acqua di cristallizzazione che non perde su acido solforico, ma solamente col riscaldamento a 60-70°, completamente e rapidamente a 100°. L'analisi fornì:

Gr. 1,439 di sostanza, riscaldati a 100°, perdettero gr. 0,1362 di acqua;

Gr. 0,4146 di sostanza, diedero gr. 0,245 di $BaSO_4$, pari a gr. 0,10304 di SO_4H_2. da cui:

	trovato	calcolato per $(C_4H_9N_3O_2)_2$.SO_4H_2.$2H_2O$
H_2O	9,46 %	9,09 %
SO_4H_2	24,85 »	24,74 »

Nitrato dell'ammide dell'acido α-ammido-isosuccinico. $C_4H_9N_3O_2$.

NO_3H.—Anche questo composto si ottiene sciogliendo l' ammide nella quantità equimolecolare di acido nitrico , e concentrando la soluzione su acido solforico. Si deposita in grandi prismi trasparenti, molto solubili, inalterabili all'aria. È anidro. La determinazione dell'acido nitrico ha dato:

Gr. 0,312 di sostanza fornirono gr. 0,0999 di NO_3H; da cui:

	trovato	calcolato per $C_4H_9N_3O_2.NO_3H$
NO_3H	32,02 %	32,47 %

Acido α-ammido-isosuccinico (Acido α-isoaspartico).

Dall'ammide ora descritta abbiamo potuto ottenere l'acido α-ammido-isosuccinico. Scaldando l'ammide con acido cloridrico non si ottiene l'acido corrispondente, sibbene da ultimo α-alanina, costatando anche prima di arrivare all' ebollizione svolgimento di anidride carbonica. Ma trattando la sostanza colla quantità voluta di idrato di bario, (1 mol. di ammide per 1 di idrato baritico), e facendo bollire entro pallone connesso con refrigerante a ricadere si ha uno svolgimento copioso di ammoniaca, mentre attorno le pareti del pallone formasi un deposito cristallino costituito da fini aghi. Finito lo svolgimento dell' ammoniaca, precipitando il bario colla quantità esattamente necessaria di acido solforico, ottiensi un liquido fortemente acido da cui, se non è troppo diluito, si osserva separazione di prismi trasparenti, separazione che si può accelerare mantenendo il liquido nel vuoto su acido solforico. Se il liquido si evapora a b. m. svolge anidride carbonica, perde poco alla volta la reazione acida, acquista sapor dolce e deposita da ultimo cristalli di α-alanina (1).

I cristalli che si ottengono per evaporazione a freddo sono costituiti dall'acido α-ammido-isosuccinico. La sua soluzione acquosa ha reazione fortemente acida , scompone i carbonati con effervescenza; facendola bollire avviene scomposizione, svolgendo anidride carbonica. La scomposizione avviene rapidamente dapprima, da ul-

(1) La formazione dell'α-alanina dall'acido α-isoaspartico fu constatata oltrechè dal comportamento del prodotto di trasformazione , anche col-

timo lentamente. L'acido allo stato cristallizzato, scaldato per sè fino a 100°, subisce alterazione appena sensibile: al disopra di 100°, svolge rapidamente anidride carbonica e dà α-alanina. È pressochè insolubile nell'alcool, poco solubile nell'acqua fredda; (100 p. di acqua a 16° sciolgono 2,36 di acido), è anidro. L'analisi ha dimostrato che possiede la formula $C_4H_7NO_4$, identica a quella dell'acido aspartico.

Gr. 0,2836 di sostanza diedero gr. 0,3738 di CO_2 e gr. 0,1374 di H_2O;

Gr. 0,3384 di sostanza diedero c. c. 31 di azoto a 17° e a 753,3 mm.

	trovato	calcolato per $C_4H_7NO_4$
C %	35,94	36,09
H »	5,38	5.26
N »	10,53	10,52

La costituzione dell'acido per la sua genesi e per le trasformazioni è rappresentata dal primo dei seguenti schemi, dei quali il secondo appartiene ad un acido β-ammido-isosuccinico non ancora

l'analisi del prodotto stesso, come anche coll'analisi e collo studio del rispettivo sale di rame. Ecco i risultati dell'analisi del prodotto:

Gr. 0,2045 di sostanza diedero gr. 0,3129 di CO_2 e gr. 0,1492 di H_2O;

Gr. 0,3409 di sostanza diedero c. c. 47 di azoto a 14° c., e a 758,5 di pressione

	trovato	calcolato per $C_3H_7NO_2$
C	40,27	40,44
H	8,11	7,86
N	15,84	15,73

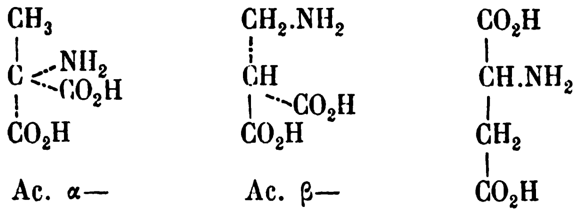
L'analisi del sale di rame ha fornito questi risultati:

Gr. 0,5393 hanno perduto, a 125°, 0,0394: da cui: H_2O trovata 7,2 %: la teoria per $(C_3H_6NO_2)_2Cu.H_2O$ richiede 6,99 %.

Gr. 0,4698 di sale secco hanno dato gr. 0,1560 di CuO, pari a gr. 0,1245 di Cu; da cui: Cu trovato 26,4 %; la teoria per $(C_3H_6NO_2)_2$ Cu richiede Cu 26,5 %.

conosciuto , e il terzo è quello dell' acido ammido-succinico o acido aspartico.

I. II. III.



Ac. α— Ac. β— ammido-iso-succinico. Ac. ammido-succinico (aspartico)

Il nuovo acido per la sua relazione coll' acido isosuccinico e per la posizione del gruppo NH_2 , lo chiamiamo *acido α ammido-isosuccinico* , od anche *acido isoaspartico* per la sua isomeria coll' acido aspartico.

L' acido, in armonia all' ipotesi di van t'Hoff, è otticamente inattivo; furono esaminate in proposito la soluzione acquosa dell'acido, quella del sale sodico e quella del nitrato.

Come il suo isomero, l'acido aspartico, e come gli ammido-acidi in genere, l' acido ottenuto si unisce alle basi ed agli acidi , dando dei sali che sono per la maggior parte ben cristallizzabili. Dà pure eteri di cui il monometilico è ben cristallizzabile. Di questi composti abbiamo preparato e studiato i seguenti:

Sale ammonico. $C_4H_7NO_4.NH_3$—Si può ottenere tanto saturando la soluzione acquosa dell'acido con ammoniaca, come scomponendo con carbonato ammonico il sale baritico che si ottiene dal trattamento dell' ammide corrispondente con idrato baritico. In ambi i casi occorre portare la soluzione a piccolo volume concentrando a b. m. e aggiungendo tratto tratto ammoniaca o carbonato ammonico, altrimenti il sale si scompone perdendo ammoniaca ed assumendo reazione acida. Il sale si deposita per raffreddamento in aghi prismatici, di splendore vitreo, molto sviluppati. Nell'acqua calda è solubilissimo, molto solubile anche nella fredda. È anidro; mantenuto su acido solforico perde lentamente ammoniaca. L'analisi ha dimostrato che è sale mono-ammonico dell'acido:

Gr. 1,0074 di sostanza diedero gr. 0,1071 di NH_3 da cui:

NH_3 trovata 10,60 %; calcolata per $C_4H_7NO_4.NH_3$; NH_3 % 11,30.

La differenza fra la quantità di ammoniaca trovata e quella teorica si spiega col fatto che il sale era rimasto per poco su acido

solforico, ed aveva perduto ammoniaca assumendo debole reazione acida.

Sali sodici — Abbiamo ottenuto due sali monosodici del nuovo acido, differenti perchè contengono una diversa quantità di acqua di cristallizzazione. I due sali li indichiamo rispettivamente con α e β. Dalla stessa preparazione si ha l'uno o l'altro dei due sali a seconda della concentrazione e della temperatura. Quando la soluzione è concentrata e la temperatura relativamente alta, (25-30), si ottiene il sale α; quando invece la soluzione è piuttosto diluita e la temperatura bassa, si deposita il sale β.

Sale sodico α. $C_4H_6NO_4Na.H_2O$ — Saturando la soluzione dell' acido con soda caustica o con carbonato sodico, e indi concentranda opportunemente, il sale si separa in aghi schiacciati, lunghi. È facilmente solubile nell' acqua fredda, solubilissimo nella calda; 100 p. di acqua a 13° C. sciolgono 26 p. di sale. Contiene 1 mol. di acqua di cristallizzazione che perde su acido solforico o con riscaldamento a 100°. L'analisi ha dato:

Gr. 0,613 di sale, perdettero, col riscaldamento a 100°, gr. 0,0654 da cui

H_2O trovata	. . . .	10,6 %
» calcolata per $C_4H_6NO_4Na.H_2O$		10,4 »

Gr. 0,2415 di sale seccato a 100° diedero 0,1091 di Na_2SO_4, pari a gr. 0,0353 di Na; da cui:

Na trovato	. . . .	14,61 %
Na calcolato per $C_4H_6NO_4Na$	.	14,84 »

Sale sodico β. $C_4H_6NO_4Na.4H_2O$ – Si ottiene come il precedente, solamente le condizioni di temperatura e di concentrazione nelle quali si deposita sono alquanto diverse, come più sopra è indicato. Cristallizza in grandi prismi trasparenti, contenenti 4 mol: di acqua di cristallizzazione, che all' aria sfioriscono lentamente dando il sale α. Introducendolo nell'acqua calda, è visibile, prima della soluzione, la trasformazione nel sale α. Nell'acqua fredda è alquanto meno solubile del sale precedente.

L'analisi fornì questi risultati:

Gr. 1,1784 di sale, col riscaldamento a 100° perdettero gr. 0,3722, da cui

H_2O trovata . . . . 31,58 %

H_2O calcolata per $C_4H_6NO_4Na.4H_2O$ 31,52 »

Gr. 0,2552 di sale secco diedero gr. 0,1152 di Na_2SO_4, pari a gr. 0,0369 di Na. Quindi:

Na trovato . . . . 14,57 %

Na calcolato per $C_4H_6NO_4Na$. 14,84 »

Sale potassico. $C_4H_6NO_4K$—Si può ottenere come il sale sodico. Dalla soluzione acquosa concentrata si deposita in mamelloni a foggia di cavolfiori; da alcool diluito si separa in piccoli cristalli aghiformi di aspetto setaceo. È molto solubile nell'acqua a caldo, ed ancor molto solubile a freddo. È anidro.

Gr. 1,6389 perdettero su acido solforico solamente gr. 0,0033, corrispondente a 0,20 % di acqua.

Gr. 0,3316 di sale secco diedero gr. 0,167 di SO_2K_2, pari a K gr. 0,075, da cui si ha:

K trovato 22,61

K calcolato per $C_4H_6NO_4K$ 22,80

Sale di calcio. $(C_4H_6NO_4)_2Ca.H_2O$—Fu ottenuto questo sale trattando a freddo la soluzione convenientemente diluita del sale ammonico con soluzione di cloruro di calcio. In tal modo il sale si deposita lentamente sotto forma di piccoli cristalli lucenti. È poco solubile nell'acqua tanto a freddo quanto a caldo: 100 p. di acqua a 18° sciolgono 1,056 di sale.

Nell'acqua bollente è di poco più solubile. Il sale contiene 1 mol. di acqua di cristallizzazione che trattiene anche a 130°.

Gr. 0,5119 di sale diedero gr. 0,0894 di CaO da cui si deduce:

	trovato	calcolato per $(C_4H_6NO_4)_2CaH_2O$
Ca	12,46 %	12,42 %

Sale di bario. $(C_4H_6NO_4)_2.Ba.2H_2O$ — Saturando la soluzione

acquosa dell'acido con carbonato di bario e indi concentrando opportunemente, si ottiene per raffreddamento il sale indicato in forma di piccoli aghi riuniti a fiocchi. È discretamente solubile nell'acqua calda, meno nell'acqua fredda.

100 p. di acqua a 10° sciolgono 4,72 di sale.

Contiene 2 mol. di acqua di cristallizzazione che perde lentamente su acido solforico, rapidamente a 100°.

Analisi:

Gr. 1,0567 di sale, su acido solforico, perdettero gr. 0,0873; da cui:

	trovato	calcolato per $(C_4H_6NO_4)Ba.2H_2O$
H_2O	8,26 %	8,40

Gr. 0,6253 di sale secco diedero gr. 0,3629 di $BaSO_4$, pari a gr. 0,2129 di Ba, da cui:

	trovato	calcolato per $(C_4H_6NO_4)_2Ba$
Ba	34,04 %	34,18

Sale di magnesio. $(C_4H_6NO_4)_2Mg.3H_2O$—Abbiamo preparato questo sale, come il precedente di bario, saturando la soluzione acquosa dell'acido con carbonato di magnesio. Nell'acqua calda è discretamente solubile, e cristallizza in piccoli prismi bianchi. Contiene 3 mol. di acqua di cristallizzazione, di cui due le perde a 100°, l' ultima soltanto a 130°. Ecco i risultati ottenuti nella determinazione dell'acqua di cristallizzazione:

Gr. 1,1822 di sale, a 100° perdettero gr. 0,1280
» 1,1822 » a 130° » » 0,1890

Da cui si deduce:

	trovato	calcolato per $(C_4H_6NO_4)_2Mg.3H_2O$	
H_2O a 100°	10,82 %	per perdita di $2H_2O$	10,52 %
H_2O a 130°	15,98 »	per perdita di $3H_2O$	15,78 »

La determinazione del magnesio, fatta calcinando il sale secco a 130° con acido solforico, ha dato i risultati seguenti:

Gr. 0,272 di sale diedero gr. 0,110 di $MgSO_4$, pari a gr. 0,022, Mg. da cui:

	trovato	calcolato per $(C_4H_6NO_4)_2Mg$
Mg	8,11 %	8,33 %

Sale di zinco. $(C_4H_6NO_4)_2Zn.3H_2O$—Fu ottenuto con acido e carbonato di zinco. È abbastanza solubile nell' acqua calda, e per raffreddamento si deposita in piccoli prismi trasparenti, che contengono 3 mol. di acqua di cristallizzazione, le quali si eliminano col riscaldamento sopra 100°. L'analisi ha dato questi risultati:

Gr. 1,170 di sale, col riscaldamento a 100°, perdettero gr. 0,168;

Gr. 0,578 di sale cristallizzato diedero gr. 0,1198 di ZnO, pari a gr. 0,0961 di Zn.

Da cui si ha:

	trovato	calcolato per $(C_4H_6NO_4)_2Zn.3H_2O$
H_2O	14,3 %	14,1 %
Zn	16,62 »	16,98 »

Sale di cadmio. $(C_4H_6NO_4)_2Cd$.—Questo sale fu preparato per doppia scomposizione con soluzione del sale ammonico, opportunemente diluita, e soluzione del cloruro di cadmio, a freddo. In tal modo il sale si deposita lentamente, (a caldo precipita tosto), in forma di piccoli prismi anidri, poco solubili nell' acqua bollente, pochissimo nell'acqua fredda.

100 p. di acqua a 16°,5 sciolgono 0,33 di sale.

Gr.0,5020 di sale diedero gr.0,1776 di CdO, pari a Cd gr.0,1476; da cui:

	trovato	calcolato per $(C_4H_6NO_4)_2Cd$
Cd %	29,4	29,7

Sale di piombo. $(C_4H_6NO_4)_2Pb.2\ ^1/_2\ H_2O$—Mescolando la soluzione del sale potassico dell' acido con soluzione di nitrato di piombo, si ottiene un precipitato voluminoso, costituito da fini aghi. Il sale si può cristallizzare da acqua bollente, ove è molto solubile, e per raffreddamento si depone in aghi fini, sviluppati,

di aspetto setaceo. Contiene 2 $^1/_2$ mol. di acqua di cristallizzazione che perde a 100°.

Risultati dell'analisi:

Gr. 1,0486 di sale perdettero a 100° gr. 0,090; quindi

	trovato	calcolato per $(C_4H_6NO_4)_2Pb.2\ ^1/_2\ H_2O$
H_2O	8,57 %	8,73 %

Gr. 0,2623 di sale secco diedero gr. 0,1823 di $PbSO_4$, pari gr. 0,1244 Pb

	trovato	calcolato per $(C_4H_6NO_4)_2Pb$.
Pb	43,60 %	43,87 %

Sali di rame. Sale neutro di rame. $C_4H_5NO_4Cu.H_2O$—Trattando la soluzione dell'acido con carbonato di rame in eccesso, e indi filtrando, risulta un liquido di color bleu, che deposita dopo qualche tempo degli aghi finissimi, di color bleu, riuniti in mamelloni, costituiti dal sale neutro di rame. È pochissimo solubile nell'acqua, contiene 1 mol. di acqua che perde a 100°.

Risultati dell'analisi:

Gr. 1,0548 di sale perdettero a 100° 0,095, da cui:

	trovato	calcolato per $C_4H_5NO_4Cu.H_2O$
H_2O	9,00 %	8,4 %

Gr. 0,6202 di sale secco diedero gr. 0,2624 di CuO, pari a Cu gr. 0,2093

	trovato	calcolato per $C_4H_5NO_2Cu$
Cu	33,7 %	33,6 %

Sale acido di rame. $(C_4H_6NO_4)_2Cu.5H_2O$—Se alla soluzione del sale precedente tosto preparata, si aggiunge una quantità di acido α-isoaspartico in soluzione, pari a quella impiegata per la preparazione del sale, si ha, dopo qualche tempo, e purchè le soluzioni non sieno troppo diluite, deposizione di grossi prismi di color bleu intenso; mantenendo il liquido nel vuoto su acido solforico, si può

ottenere una certa quantità di questo nuovo sale che rappresenta il sale acido di rame. Contiene $5H_2O$ di cristallizzazione.

L'analisi fornì questi risultati:

Gr. 0,3566 di sale perdettero a 100° gr. 0,190; ciò che dà

	trovato	calcolato per $(C_4H_6NO_4)_2Cu.5H_2O$
H_2O	23,11 %	21,24 %

Gr. 0,3179 di sale secco diedero gr. 0,0776 di CuO, pari a Cu gr. 0,0619 da cui si ha:

	trovato	calcolato per $(C_4H_6NO_4)_2Cu$
Cu	19,4 %	19,3 %

Sale d'argento $C_4H_6NO_4Ag$. Trattando la soluzione del sale ammonico con nitrato d'argento si ha un precipitato fioccoso, bianco, che si può lavare con acqua fredda. Esso è il sale monoargentico dell'acido. Nell'acqua calda è molto solubile, e per raffreddamento si deposita in aghi bianchi ben sviluppati. Col riscaldamento ed alla luce si altera, annerendo. È anidro.

Gr. 0,3476 di sale diedero gr. 0,1551 di Ag, da cui si ha:

	trovato	calcolato per $C_4H_6NO_4Ag$
Ag	44,63 %	44,9 %

Sali cogli acidi. Dei sali cogli acidi che sono altrettanto caratteristici di quelli colle basi, ma che si distinguono per la grande solubilità, abbiamo preparato il cloridrato, il solfato ed il nitrato.

Cloridrato $C_4H_6NO_4.HCl$. Fu preparato coll'amido-acido e con acido cloridrico, a freddo, concentrando la soluzione su acido solforico. Si deposita in grandi tavole trasparenti. È eminentemente igroscopico. Con molt'acqua si scinde depositando acido α-isoaspartico. È anidro. All'analisi si ottennero questi risultati:

Gr. 0,4746 di sale diedero gr. 0,4038 di AgCl, pari a Cl gr. 0,09985 da cui:

	trovato	calcolato per $C_4H_7NO_4.HCl$
Cl %	21,03	20,89

Solfato $(C_4H_7NO_4)_2.H_2SO_4$. Preparato in modo analogo al clori-

drato, si deposita in grandi prismi a base rombica. É solubilissimo nell'acqua, igroscopico. Essiccato su acido solforico è anidro.

Gr. 0,4802 di sostanza diedero gr. 0,3057 di $BaSO_4$, pari a gr. 0,1286 di SO_4H_2, da cui:

	trovato	calcolato per $(C_4H_7NO_4)_2.H_2SO_4$
SO_4H_2 %	26,78	27,92

Nitrato $C_4H_7NO_4.NO_3H.H_2O$. Fu ottenuto in modo analogo al cloridrato ed al solfato ; è un composto che cristallizza in prismi allungati trasparenti, inalterabili all'aria, contenenti 1 mol. di aqua di cristallizzazione che si perde verso 70-80°.

Analisi:

Gr. 0,6072 con riscaldamento a 70-80° perdettero gr. 0,0532 e gr. 0,1540 diedero c.c. 17,5 di azoto a 17° e a 752,4 mm.

Da cui

	trovato	calcolato per $C_4H_7NO_4.NO_3H.H^2O$
N	13,04 %	13,08 %

Betaina dell'acido α-ammido-isosuccinico. Abbiamo sottoposto il nuovo acido al trattamento con ioduro di metile in presenza di potassa ed abbiamo constatato che con tale reazione si comporta diversamente dell' acido aspartico. Perchè , mentre quest' ultimo, come abbiamo dimostrato anni fa, dà acido fumarico, scindendosi nella reazione stessa l'alcaloide formatosi, il nuovo acido invece dà un prodotto stabile che è ioduro e sale potassico dell'acido trimetilato, un prodotto che è igroscopico, molto solubile nell'alcool a caldo, poco a freddo, che dà le reazioni alcaloidiche. Essiccato su acido solforico il prodotto ha la composizione $C_7H_{12}NO_4K_2J.7H_2O$, come risulta da questi dati analitici:

Gr. 0,4264 di sostanza hanno dato gr. 0,194 di AgJ , pari a J 0,1948.

gr. 0,4534 di sostanza hanno dato gr. 0,194 di K_2SO_4 pari a gr. 0,2032 di K.

Da cui:

	trovato	calcolato per $C_4H_3N(CH_3)_3O_4K_2J.7H_2O$
J	24,57 %	25,10
K	15,30 »	15,44.

Da questo *ioduro* abbiamo preparato il *cloruro* , per doppia

scomposizione con cloruro d'argento , e dal cloruro abbiamo ottenuto il *cloroaurato*, sotto forma di un precipitato giallo , insolubile nell'acqua, solubile nell'acido cloridrico e da questo solvente cristallizzabile in prismi gialli discrettamente sviluppati.

Gr. 0,2661 di sale diedero gr. 0,1019 di Au

Da cui :

	trovato	calcolato secondo $C_4H_5N(CH_3)_3ClO_4.AuCl_3$
Au %	38,3	38,1

Il composto rappresenta quindi il sale d'oro della betaina dell'acido α-isoaspartico.

I tentativi fatti per ottenere dalla betaina dell'acido α-isoaspartico un acido isofumarico della struttura, indicata da schema qui sotto, non hanno condotto finora al risultato voluto

$$H_2C \pm C \lt \begin{matrix} CO_2H \\ CO_2H \end{matrix}$$

Etere monometilico dell'acido α- ammido-iosuccinico $C_4H_6NO_4.CH_3$. Questo etere fu ottenuto trattando il sale monoargentico sopradescritto colla quantità equimolecolare di ioduro metilico , in presenza di alcool metilico, e separando in seguito l'etere formatosi dal ioduro d' argento mediante successivi trattamenti con alcool metilico.

É pressochè insolubile nell'etere solforico , poco solubile nell'alcool metilico e nell'alcool etilico, anidri, solubile nei detti alcoli diluiti, facilmente solubile nell'acqua.

Dall'alcool metilico per raffreddamento si deposita in aghi bianchi; dall'acqua per lenta evaporazione si separa in prismi trasparenti, discretamente sviluppati.

Gr. 0,2376 di sostanza diedero gr. 0,3520 di CO_2 e gr. 0,1470 di H_2O.

Da cui :

	trovato	calcolato per $C_4H_6NO_4CH_3$
C %	40,40	40,81
H »	6,45	6,26

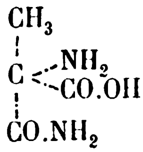
ACIDO α-AMMIDO-ISOSUCCINNAMMICO (α-ISOASPARAGINA)

Una volta riconosciuta la natura della sostanza che risulta dall'azione dell' acido piruvico con acido prussico e indi con ammo-

niaca, e stabilito che non è altro che l' ammide completa dell' acido α-ammido-isosuccinico, ci parve possibile ottenere dall'ammide stessa una sostanza isomera dell'asparagina. E dopo alcuni tentativi infruttuosi le nostre previsioni furono confermate.

Facendo bollire a lungo l'amide sopradescritta con ammoniaca, non si ottiene alterazione sensibile. Trattando l'ammide stessa con quantità limitata di acidi o di alcali, e precisamente in guisa da trasformare un solo gruppo $CONH_2$ in CO_2H, nel maggior numero di casi si ottiene una miscela di acido α-isoaspartico e di ammide inalterata, la reazione procedendo completa per una parte della sostanza, e un'altra parte restando inalterata. Ma scaldando la sostanza con ammoniaca acquosa in tubi chiusi a 105° circa, dopo 8-10 ore, l'ammide è completamente trasformata, e dalla soluzione, dopo scacciata l'ammoniaca, si depone una polvere cristallina, pochissimo solubile nell'acqua fredda, non tanto facilmente solubile anche nell' acqua calda. Per raffreddamento si deposita in cristalli ben definiti a base esagonale.

L'analisi ed il comportamento della nuova sostanza hanno dimostrato che è acido α- amido-isosuccinammico e per conseguenza un isomero dell' asparagina. La sua costituzione è espressa dallo schema seguente:



Non contiene acqua di cristallizzazione ed è otticamente inattiva, tanto in soluzione acquosa, quanto in soluzione ammoniacale. Ecco i risultati dell'analisi:

Gr. 0,2913 di sostanza diedero gr. 0,3860 di CO_2 e gr. 0,1687 di H_2O.

Gr. 0,2202 di sostanza diedero cc. 42,6 di azoto a 27° e 748 mm. Da cui si deduce:

	trovato	calcolato per $C_4H_8N_2O_3$
C %	36,14	36,36
H »	6,43	6,06
N »	20,48	21,21

La soluzione acquosa ha debole reazione acida. Facendo bol-

lire la soluzione, la sostanza si compone poco alla volta perdendo anidride carbonica, ammoniaca, e dando in ultimo α- alanina. Si unisce alle basi ed agli acidi come fa il suo isomero, l'asparagina.

Sale di rame $(C_4H_7N_2O_3)_2Cu$. Questo sale si può ottenere scaldando moderatamente la soluzione concentrata dell' iso-asparagina con ossido idrato di rame, od anche con carbonato di rame. Il sale si depone per raffreddamento del filtrato in piccole tavole sottili, di color bleu, poco solubili nell'acqua fredda. È anidro.

Gr. 0,3890 di sostanza diedero gr. 0,095 di CuO, pari a gr. 0,0758 di Cu.

Da cui si ha:

	trovato	calcolato per $(C_4H_7N_2O_3)_2Cu$
Cu	19,48 %	19,43

Sulla elettrolizzazione del vino;

ricerche di F. MENGARINI.

Nel febbraio del 1885 incominciai nell'Istituto fisico dell' Università di Roma alcune esperienze sull'invechiamento rapido dei vini per mezzo della corrente elettrica; mi interessava di conoscere, più dell'azione chimica della corrente sul vino in generale, già nota ed enunciata nei lavori dei professori Blaserna (1) , Carpené (2) ed altri, i diversi effetti che una corrente di intensità costante avrebbe prodotto applicata allo stesso campione di vino durante periodi di tempo differenti , e ciò specialmente allo scopo di costatare i diversi gradi di ossidazione che sarebbero risultati , subordinati alla conservabilità che il vino avrebbe acquistato.

(1) *Sul modo di fare invecchiare i vini per mezzo della corrente elettrica.* Estratto dagli *Annali di agricoltura siciliana* , n. 14 , 1° agosto 1870.

(2) *Sunto teorico-pratico di enologia.* Torino, E. Loescher, 1882 v. 1°, pag. 124.

L'esperienza fu condotta in questo modo.

Al cocchiume di un piccolo fusto, della capacità di 10 litri circa, immersi due lamine di platino, lunghe millimetri 66, larghe 25 millimetri, e distanti tra loro 35 millimetri, che comunicavano con una batteria di 6 pile Bunsen, grande modello, montate in tensione. Nel medesimo circuito introdussi una bussola, che fu poi graduata in *ampére*, destinata a misurare la corrente fornita.

Prima di cominciare l'esperienza conservai a parte in una bottiglia di laboratorio (*bottiglia di Erlenmeyer*), chiusa con tappo di sovero, un campione del liquido che vi si doveva sottoporre; era questo un vino bianco comune dell'annata, della ditta Ostini di Genzano, ricco ancora di fermenti ed in via di maturazione.

Fatta agire la corrente e misuratane l'intensità per mezzo del galvanometro, estrassi dopo 30 ore un campione che conservai nello stesso modo dell'altro; quindi, rinnovate le pile e continuata l'azione della corrente per 6 ore, estrassi un altro campione; dopo altre 6 ore ne estrassi un terzo e così successivamente, osservando la corrente fornita, ed il numero di ore che continuò ad agire, separai altri 15 saggi, l'ultimo dei quali aveva ricevuto la corrente per 130 ore, e li conservai come i precedenti. Il residuo, del volume di circa 3 litri e mezzo, lo raccolsi in un vaso chiuso con tappo di sovero, spalmato e saldato ermeticamente con paraffina.

Le lamine di platino, ritirate dal vino quando terminò d'agire la corrente, erano ricoperte di sostanza albuminoide, quasi annerita ed in avanzata ossidazione. Il vino si mostrava torbido, ed aveva acquistato un profumo, che dai campioni meno elettrizzati andava sensibilmente crescendo, sino a diventare esagerato e dissimile da quello dei vini vecchi, nei campioni più lungamente elettrizzati.

Previe queste prime osservazioni, i campioni, raccolti come si è detto in bottiglie leggermente otturare con tappo di sovero, ad eccezione del penultimo che era chiuso con tappo smerigliato, furono messi in una camera dell'Istituto fisico, che è alla temperatura quasi costante di 15 gradi centigradi, insieme al campione di confronto di vino non elettrizzato, che doveva dimostrare il suo grado di conservabilità di fronte agli altri che avevano ricevuto quantità differenti di corrente. Dopo un anno di soggiorno nelle condizioni ora descritte, ripresi tutti i saggi, li esaminai al microscopio, e quindi li sottoposi all'analisi chimica, lasciando i residui per l'esame organolettico.

I risultati delle analisi ed osservazioni eseguite, essendo com-

parativi, possono meglio essere riassunti nel quadro che segue. In esso ho dinotato colla lettera *A* i caratteri di un campione preso dalla botte originaria, dalla quale un anno primo fu estratto il vino da sottoporsi all'esperienza; colla lettera *B* il campione non sottoposto all'elettrizzazione, ma conservato nelle stesse condizioni degli altri. Col numero 1 ho segnato il primo campione che aveva ricevuto 30 ore di corrente, che si ragguagliano a 3,99 *ampère-ora*.

Debbo qui notare che la corrente fornita essendo in media di 0,133 *ampère*, i *coulomb* di elettricità ricevuti dal campione numero 1 sarebbe 14,364, ma preferisco esprimere, per semplicità di locuzione, questo numero in *ampere-ora* (1).

La 2ª colonna dimostra il numero di ore nelle quali il vino fu sottoposto alla corrente; la terza contiene il numero di *ampère-ora* avuti da ciascun vino.

La 4ª colonna espone il risultato delle osservazioni microscopiche.

La 5ª il risultato delle determinazioni chimiche dell' alcool, dell'acidità totale e delle sostanze estrattive, rilevando separatamente le differenze che ho riscontrato fra i campioni elettrizzati ed il vino tipo, considerando come tale il campione *A*, ed ascrivendo la differenza di acidità a formazione di acido acetico, e quella di sostanze estrattive a deposizione determinata dalla corrente.

Le due ultime colonne riportano i caratteri organolettici e le ossevazioni speciali.

(1) L'*ampère* corrisponde all'intensità di una corrente che precipita, in un minuto primo, circa 20 millimetri di rame o 66 di argento.

Numero d'ordine del campione	Numero di ore che il vino subì la corrente	Quantità della corrente in ampère—ore	OSSERVAZIONI MICROSCOPICHE
A	0	0	Saccaromici della fermentazione alcoolica, prevalente l'*ellipsoideus*, morti nella maggior parte; pochi viventi ma con debole attività.
B	0	0	Fermenti alcoolici inattivi, vegetazione molto attiva ed intensa di *bacterium aceti*. Il deposito sul fondo del campione ricchissimo di miceli di filamenti, putrefazione incipiente.
1	30	3,99	Molto deposito polveroso composto di *ellipsoideus* alla superficie, e nella massa del liquido; *Bacterium aceti* in molta quantità.
2	36	4,79	Superficie *Saccharomyces ellipsoideus*, filamenti e *Bacterium aceti*. Fondo: pochissimo *Bacterium aceti*, *Saccharomyces ellipsoideus*, filamenti in minore quantità che alla superficie.
3	42	5,58	Ricco di deposito al fondo, povero alla superficie, gli stessi funghi del precedente, ma vegetazione di miceli meno abbondante.
4	48	6,38	Come il precedente; sul fondo *Saccharomyces mycoderma* inattivo avviluppato completamente da una forma bacteriacea, piccolissima e granulare.
5	54	7,18	*Saccharomyces ellipsoideus* e molto *mycoderma, Bacterium aceti*; al fondo forma granulare come il precedente.
6	60	7,98	Sostanza grassa galleggiante; *Saccharomyces ellipsoideus*, il *mycoderma* in maggior proporzione degli altri campioni. Forma granulare e *Bacterium aceti*.
7	66	8,78	La sostanza granulare avvolge alla superficie e al fondo il *Saccharomyces mycoderma* e l'*ellipsoideus*, poco *Bacterium aceti* in confronto dei primi campioni.
8	73	9,71	Come il precedente; presenza di bacilli sul fondo . . . .
9	79	10,51	Come il precedente; aumenta il *Sac. Mycoderma vini* sul *Sac. ellipsoideus* e diminuisce l'aceto.
10	85	11,30	In tutto simile al precedente . . . .
11	92	12,24	Superficie *Saccharomyces mycoderma* in notevole quantità, al fondo poco *Bacterium aceti* e granulazione.
12	98	13,04	Come il precedente. Forme circolari, molto probabilmente di *Saccharomyces ellipsoideus* che si decompone.
13	104	13,83	Sul fondo straordinaria quantità di granulazione, alla superficie molto *Saccharomyces Mycoderma*; raro il *Bacterium aceti*.
14	111	14,76	Come il precedente; forme circolari; manca il *Bacterium aceti* . . . .
15	118	15,69	Molto deposito, come il precedente . . . .
16	124	16,49	Alla superficie il solo *Saccharomyces Mycoderma*, granulazione abbondante; il *Bacterium aceti* manca.
17	130	17,29	Sul fondo strisce larghe e sottili di sostanza organica, ma non organizzata che esclude si tratti di miceli di funghi; manca il *Bacterium aceti*; alla superficie poco *Saccharomyces mycoderma*.
18	130	17,29	Molti *Saccharomyces* alcoolici, *Sac. mycoderma* pochissimo; granulazione; manca il *Bacterium aceti*.

ANALISI CHIMICA					ANALISI ORGANOLETTICA	*Osservazioni*
Alcool %	Acidità totale ‰ (tolto il CO_2)	Acido acetico ‰	Sostanze estrattiva ‰	Differenza dell'estratto secco sul vino tipo		
10,3	6,9	»	23,30	»	Vino poco decolorato, molto giovane, ancora in fermentazione lenta, senza profumo spiccato, armonico.	Analizzato al momento dell'esperienza, non elettrizzato. Vino tipo di confronto preso dalla botte originaria.
»	»	»	»	»	Il vino ha subito completamente la fermentazione acetica e comincia a putrefare.	Campione non elettrizzato di confronto mantenuto nelle stesse condizioni di tempo e di temperatura dei campioni elettrizzati.
6,7	13,17	6,27	16,3	9,0	Limpido e profumato; inacetito . .	Presenta un abbondante deposito sul fondo e sul collo della bottiglia.
6,30	20,1	13,2	16,8	8,5	Più colorato del precedente un po' amaro oltre l'aceto.	Lo stesso come il precedente.
5,45	19,9	13,0	16,1	8,5	Decolorato e prefumato, ancora acetico.	Idem.
4,95	22,7	15,8	23,7	1,6	Svanito, nettamente acetificato, sapore franco, molto decolorato.	Idem
4,57	10,7	3,8	16,4	8,9	Acetificazione incompleta profumato limpido e decolorato.	Fondo compatto gelatinoso aderente al vetro.
4,40	22,50	15,6	14,7	10,6	Nettamente acetificato, poco decolorato.	Deposito abbondante e compatto.
4,29	17,60	10,7	14,8	10,5	Più colorato e meno limpido del N. 4, acetificato, sapore grossolano e complesso.	Idem
4,30	17,55	10,65	14,9	10,4	Acetificato e debole.	Idem
4,25	10,10	3,20	14,6	10,7	Molto decolorato rispetto al precedente.	Idem
4,25	9,3	2,4	14,0	11,3	Decolorato più degli altri, svanito, leggermente acetificato, amarognolo.	Idem
6,5	8,25	1,35	15,9	9,4	Svanito, decolorato, aceto poco sensibile.	Idem
3,9	7,2	0,3	16,0	9,3	Non molto decolorato, assai svanito, punto aceto, un po' amarognolo.	Idem
4,0	7,15	0,25	16,9	9,4	Molto decolorato e profumato . .	Idem
3,5	7,00	0,1	17,7	7,6	Idem	Idem
3,75	7,10	0,2	18,1	7,2	Idem	Idem
		Perdita di acidità totale sul vino tipo				
3,10	6,85	0,05	16,5	8,8	Buono perfettamente sano, non ha alcun indizio di acetificazione.	Idem
8,65	6,54	0,36	16,5	8,8	Idem	Bottiglia col tappo smerigliato.
8,9	6,17	0,73	16,4	8,9	Molto buono, limpido e fortemente decolorato, migliorato sul campione tipo.	Residuo dell'esperienza, volume lit. 3,50 in bottiglia chiusa con tappo di sovero saldato e spalmato con paraffina.

Ora non mi resta che tentare di dedurre le conclusioni, tanto da questo quadro analitico, quanto dall' andamento generale dell'esperienza, riassumendone le diverse fasi.

La corrente elettrica immessa nel vino vi determina un rapido intorbidamento, seguito dal depositarsi sul fondo del vaso di tutte le sostanze organiche che ha in sospensione, e di una parte della sostanza albuminoide che il vino ritiene naturalmente. Una parte molto piccola di questa deposizione va ad incrostare le due lamine di platino, e quivi, a contatto dell' ossigeno nascente che la corrente sviluppa, viene annerita ed abbruciata incompletamente, restando aderente alle lamine in modo da non permettere nuove deposizioni. La maggiore o minore durata della corrente non sembra influire sulla quantità di sostanza estrattiva che si deposita, poichè i risultati delle analisi indicano una perdita sensibile costante in tutti i campioni, ad eccezione del numero 4, che non ha perduto che l'1,6 per mille. Non è a far meraviglia se la diminuzione di estratto è generalmente così notevole, perchè occorre tener conto del poco volume di vino che è stato elettrizzato in confronto dell'energia della corrente che riceveva, e della grandezza delle lamine di platino adoperate. Inoltre il vino ancora giovanissimo si trova ad un grado molto elevato di densità, a cagione delle sostanze azotate e degli organismi che conteneva in sospensione; il rapido depositarsi di questi subito dopo l'azione della corrente elettrica, e la loro presenza invece nel campione non elettrizzato che fu analizzato a parte, ha prodotto la notevole differenza nel risultato dell'analisi.

Evidentemente, ripetendo la prova sopra una quantità maggiore di vino già un poco spogliato, volendo anche adoperare lamine di platino delle dimensioni che il professore Blaserna (1) ritiene più opportune per elettrizzare grandi masse, cioè di 6 ad 8 centimetri di larghezza per 30 o 40 di lunghezza, la perdita di estratto secco deve essere minima, ed in ogni caso tale da non superare in modo sensibile quella che ha luogo nell'invecchiamento naturale.

Gli effetti ottenuti sulla materia colorante non sono stati abbastanza sicuri per poterne trarre qualche conclusione. Nella maggior parte dei campioni avvenne un indebolimento di colore, e sembrerebbe anzi che esso aumenti coll'aumentare dell'azione elettrica;

(1) Luogo citato p. 2.

però vi furono delle interruzioni in questa graduale decolorazione non solo, ma nei campioni numeri 4, 5, 6 e 7 l'intensità colorante si accrebbe in confronto dei numeri 2 e 3, che erano abbastanra decolorati, in modo che il campione numero 7 restò colorato come il vino tipo non elettrizzato , mentre il numero 8 riuscì invece quasi incoloro e tendente al giallo come un vino molto vecchio.

È indubitato, e già troppo ben constatato, che una deposizione di colore avviene sotto l'azione della corrente, ma occorrerà intraprendere nuove esperienze, particolarmente su vini rossi, per determinare con maggiore esattezza in qual modo ed in quale proporzione essa avvenga , quali cause possono contrariarla, e sino a quali limiti possa essere spinta: perchè potrebbe accadere l'inconveniente che per ottenere l' invecchiamento rapido diventi necessaria tale quantità di corrente da alterare la materia colorante, o da farne precipitare in soverchia quantità, ciò che nuocerebbe al vino , togliendogli una delle sue qualità più apprezzate dal commercio.

La differenza nel grado alcoolico tra il vino tipo ed il primo campione, che è il meno elettrizzato, è del 3,6 per cento circa, ed aumenta con regolare progressione in modo che nel 16° campione raggiunge il doppio della prima differenza, vale a dire il 7,2 per %.

A me sembra evidente che queste due perdite siano dovute, la prima alla formazione dell'acido acetico ed allo svanire dell'alcool durante il tempo di un anno, del quale i campioni restarono a contatto dell'aria, perchè leggermente tappati con sovero, la seconda alla produzione del *Sac. Mycoderma* ed in piccola parte alla evaporazione dell' alcool che viene esportato dalle bollicine di gas che si sviluppano per l'elettrolisi dell'acqua. Quest'ultima perdita aumenta coll' aumentare della corrente in modo abbastanza regolare, e comparando i risultati dell'analisi si trova che ha un valore medio di 15 centesimi circa per cento, per ogni 6 ore di corrente.

Da questa cifra si può dedurre approssimativamente quella che rappresenta la perdita d'alcool per eliminare durante l'elettrolisi; il campione numero 18, che per essere il più fortemente elettrizzato di tutti , di volume molto maggiore degli altri ed ermeticamente chiuso, restò immune dal fiore, dall'aceto e dalla lenta evaporazione, ha dato all' analisi l' 8,9 per cento di alcool, cioè una diminuzione totale di 1,4 per cento sul campione tipo; questa diminuzione, credendola avvenuta durante l' azione elettrica, corrisponderebbe a 0,07 per cento circa ogni 6 ore di corrente, ed al-

lora la perdita dovuta solo al *Saccharomyces Mycoderma* sarebbe di 8 centesimi per cento, non tenendo conto delle differenze che possono provenire dalla diminuzione graduale dell'acido acetico.

Queste cifre hanno un valore affatto teorico, perchè quando si applicasse la corrente a masse rilevanti e diligentemente custodite, la perdita di alcool si ridurrebbe a limiti molto ristretti, e, si potrebbe affermare *a priori*, commercialmente trascurabili.

Più importante è la formazione dell'acido acetico in rapporto alla durata dell' elettrizzazione, perchè essa dà un criterio nuovo ed abbastanza vasto sul potere antisettico che può esercitare una corrente elettrica in un vino, e, potrebbesi ammettere in linea generale, anche in una materia fermentata o fermentante qualunque.

Per determinare più esattamente che fosse possibile questa azione, fu prescelto un vino che si trovasse nelle condizioni più favorevoli per dar luogo ad alterazioni ed a fermentazioni secondarie, vale a dire un vino ricco ancora di fermenti e di materie azotate. Il campione non sottoposto alla elettrizzazione infatti non ha tardato a trasformarsi in aceto, e quindi a putrefare in tutta la massa.

Nei campioni elettrizzati invece non si è manifestata alcuna putrefazione, nonostante il grande deposito albuminoide, il quale ha dato luogo solo ad un principio di decomposizione che non è stato accompagnato da formazione di ammoniache composte, eteri, ecc., che ne sono comunemente gli effetti. Quella forma granulare piccolissima che comincia a distinguersi molto bene dal campione numero 4 non è, propabilmente, altro che il prodotto di questa macerazione, meglio che decomposizione, che ha subito la sostanza azotata restando per un anno a contatto del vino. Questa opinione è in tutto d'accordo con quella che mi ha manifestato verbalmente in proposito il professore Pirotta, dell'Istituto botanico di Roma, e si riferisce ancora alle forme circolari che sono state osservate nel campione numero 12 ed in altri seguenti.

La formazione dell'acido acetico è in ragione inversa della durata della corrente, mentre la produzione del *fiore* (*Saccharomyces Mycoderma*) avviene in ragione diretta. Questo può attribuirsi alla difficoltà che hanno i due fermenti a svilupparsi contemporaneamente, ed alla vegetazione tutt' affatto superficiale che ha il *Saccharomyces Mycoderma*, il quale per questa sua condizione biologica può risentire meno gli effetti antisettici di un agente applicato alla massa del liquido, mentre mostrasi sensibile agli antiset-

tici diffusi nell' aria circostante. Nella massa del liquido invece tutti i fermenti alcoolici si depositano man mano che divengono inattivi, ed il *Bacterium aceti*, che solo vi si riscontra vivente, deve cedere man mano il campo al *Sac. Mycodarma* perchè direttamente esposto all'azione dell'elettricità.

Nel campione numero 14 che ricevè in 111 ore 14,76 *ampère-ora*, e nei seguenti, non si incontra nell'osservazione microscopica il *Bacterium aceti*, quantunque nel risultato dell' analisi chimica apparisca nei numeri 14 e 15 una leggera esuberanza di acidità su quella del vino tipo, che ho dovuto considerare come acido acetico; per determinare ancor meglio sino a qual punto questi ultimi campioni avrebbero conservata la loro immunità dall'acescenza e da altre malattie, posi i numeri 14,15 e 16 all'aria aperta, senza chiuderli, e ve li lasciai durante tutta l'estate e l'autunno; dopo questo tempo, esaminati al microscopio, li ritrovai intorbidati per la grande quantità di pulviscolo, di fermenti, ecc., che vi erano caduti; ma nessuno in istato od in principio di putrefazione, solo il campione numero 14 cominciava ad acetificare, mentre gli altri due avevano formato abbondante fioretta.

Non credo debba passare inosservata l'importanza di questi risultati, ottenuti con un mezzo abbastanza semplice ed innocuo, e non è improbabile che essi potranno trovare utile applicazione anche fuori del campo enologico. Se in condizioni così poco favorevoli si è potuto sterilizzare il vino in modo tanto soddisfacente, si può credere con maggior facilità che quando si applicasse l'elettricità a masse un po' rilevanti, si potrebbe raggiungere una sterilizzazione quasi assoluta, una completa mineralizzazione. Occorre però continuare le esperienze, e su scala molto più vasta, per ricercare quale sia approssimativamente il quantitativo di corrente necessario per sterilizzare delle quantità conosciute di vino, e come quello si contemperi col depositarsi della materia colorante, e col profumo che viene a formarsi; per ora è da ritenersi che un'applicazione moderata di corrente sviluppa un profumo consentaneo al vino, ma che prolungata soverchiamente, produce un odore troppo marcato, nel quale si sente anche quello di ozòno che ne diminuisce il pregio, mentre il vino acquista in ogni caso un grado di conservabilità che aumenta in ragione diretta della durata della elettrolizzazione.

Il principio sinora prevalente, quello cioè che la corrente elettrica applicata al vino gli impartisce i caratteri che gli darebbe l'azione del tempo, viene in conclusione ad essere un poco spostato;

ora occorre prendere in considerazione un' azione antisettica di grande energia che può forse riuscire più utile per se stessa al vino che non il rapido invecchiamento, che viene prodotto per la stessa causa. Resterebbe a studiare in quale modo e misura questi due effetti siano compatibili l'uno coll'altro, tanto per l' interesse scientifico, quanto per quello enologico ed industriale.

Su di un nuovo grado di ossidazione del tallio;

nota preliminare di A. PICCINI.

Carstanjen (1) nei suoi studii sul tallio trovò che se si sospende il perossido di tallio (ottenuto precipitando il cloruro tallico con l'ammoniaca) nella liscivia concentrata di potassa e si fa passare, riscaldando, una rapida corrente di cloro si ottiene un liquido colorato in violetto. Egli ammise che si formasse in queste condizioni un nuovo ossido del tallio, il quale, combinandosi alla potassa, darebbe quel composto che colora in violetto la soluzione, e che potrebbe chiamarsi tallato di potassio.

Ho creduto utile per accrescere le nostre cognizioni su di un metallo così singolare intraprendere uno studio su questo composto, e riserbandomi di riferire fra breve i particolari delle esperienze eseguite, mi limito a darne ora i risultati.

Oltre che col processo indicato dal Carstanjen la soluzione violetta di tallio l'ho ottenuta sottoponendo all' elettrolisi una soluzione concentrata (30 %) di potassa caustica, servendomi, come elettrode positivo di una verghetta di tallio metallico. Basta una corrente debole per vedere dopo qualche tempo comparire il colore violetto: comtemporaneamente precipita una polvere bruna che è del sesquiossido idrato di tallio.

Quello che interessava di sapere prima di tutto era la formula che a questo acido tallico si conviene e la composizione dei suoi sali. Io ho preparato una grande quantità di soluzione violetta aggiungendo ad una soluzione di ipoclorito potassico (all' 8 %) un quarto in peso di potassa caustica e una piccola quantità di solfato

(1) Gmelin-Kraut, *Handb. d. Chemie.*

talloso purificato con ripetute cristallizzazioni. Facendo digerire il tutto per molto tempo alla temperatura di circa 100° si ottiene un liquido violetto e una forte quantità di sesquiossido di tallio. Si riuniscono insieme i liquidi di diverse preparazioni, e si fanno chiarire in recipienti di vetro alti e chiusi. Nel liquido limpido che si separa col sifone si versa una certa qualità di nitrato di bario sciolto in molta acqua, allo scopo di separare l'acido solforico e carbonico che si trovavano nella potassa, e a forza di prove si arriva ad un punto in cui la soluzione, pure rimasta violetta, non contiene più quantità sensibili di carbonati. Si tratta allora di nuovo con nitrato baritico e si ottiene cosí un precipitato violetto che contiene il tallio sotto la forma di ossidazione che vogliamo studiare.

Per quanto la precipitazione frazionata, di cui sopra è detto, si faccia colla massima cautela, non si ottiene un prodotto che abbia una composizione costante, nel quale cioè vi sia sempre lo stesso rapporto fra il tallio e bario. Riserbandomi di tentare la via per trasformare e combinare l'acido tallico in modo più utile per il suo studio, ho creduto che potesse per ora bastare lo stabilire il rapporto fra il tallio e l'ossigeno, rapporto che ci dà subito la forma di combinazione, la quale è appunto quella che c'interessa. Con due metodi analitici che descriveremo e discuteremo dopo avere rischiarate alcune difficoltà, che presentano nell' esecuzione, ho trovato che tale rapporto dato dall'esperienza conduce per l'acido tallico alla formula TlO_2. Prescindendo dunque dal numero di molecole di base, con cui può combinarsi l' acido tallico, esso rappresenta un ossido superiore al più elevato conosciuto fin qui e che si riteneva come limite.

Il fatto avrebbe qualche interesse anche considerato in sè, perchè servirebbe a completare la storia di questo elemento, che giustamente il Dumas chiamò *l'ornitorinco dei metalli*, stabilirebbe una nuova analogia col piombo, dal quale del resto si allontana moltissimo per altre proprietà rilevanti; ma l' interesse maggiore che desta è quando si rifletta che esso viene a costituire la prima eccezione conosciuta alla legge periodica per quanto riguarda i limiti di combinazione. È noto infatti che il Mendelejeff prende a norma per stabilire i suoi gruppi la forma limite e tutti gli elementi di un gruppo hanno *la stessa* forma limite. Il tallio si trova nel gruppo terzo cioè in un gruppo, la cui forma limite è RX_3; infatti il boro, l'alluminio, lo scandio, l' ittrio, l'indio ec. hanno come più elevato grado di ossidazione il sesquiossido. Il tallio po-

teva sinora appartenervi perchè non si conosceva un ossido superiore al Tl_2O_3, ma essendosi trovato il TlO_2 bisognerà o toglierlo dal gruppo oppure ammettere che la forma limite non è una proprietà fondamentale che sta sempre in stretta relazione col peso atomico. Ognuno vede come quest'ultima affermazione recherebbe un grave colpo al sistema periodico.

D'altra parte il modo di formazione e le proprietà dell'acido tallico non lasciano alcun dubbio che esso è del tipo dell'acqua, vale a dire appartiene a quei composti che possono , anzi devono servire e stabilire il limite massimo di combinazione come già altrove abbiamo dimostrato (1).

Ho tentato di preparare il composto solforato corrispondente al biossido di tallio, ma non vi sono riuscito per ora; si arriva a fissare sul tallio una quantità di zolfo superiore a quella che vorrebbe il trisolfuro, ma non si ottengono composti ben definiti.

In ogni modo, a sollevare il dubbio, basta il detto fin qui. Recentemente si propose di spostare alcuni elementi, in seguito alla scoperta di ossidi superiori, p. es., il didimio. Ma appena comparso il lavoro del Brauner, io feci subito osservare (2) che egli non era autorizzato a farlo perchè l'ossigeno del cosiddetto perossido di didimio aveva le proprietà di quello dell'acqua ossigenata, e il modo di formazione di questo composto era d' accordo con le sue reazioni. Quantunque la proposta del Brauner fosse da molti accettata, e il Mendelejeff nell'ultima edizione dei suoi *Principii di Chimica*, collocasse il didimio nel gruppo V, gli studii di Cleve, quelli fatti nel laboratorio di Lieben vennero presto a dimostrare che questo corpo ritenuto semplice era un miscuglio di diversi altri ed è evidente che, come tale, non poteva trovar posto nonchè nel quinto, in nessuno dei gruppi del sistema periodico.

Per il biossido di tallio l' obiezione fatta per il perossido di didimio non può aver luogo.

(1) *Sui limiti di combinazione e sul sistema periodico degli elementi.* Torino, Ermanno Loescher, 1885.

(2) R. Accademia dei Lincei. Transunti, 1885.

AVVISO DI CONCORSO

L'Accademia delle Scienze Fisiche e Matematiche di Napoli conferirà un premio di lire cinquecento all' Autore Italiano della migliore memoria di Chimica.

CONDIZIONI

1.ª Le memorie dovranno essere presentate al Segretario dell'Accademia non più tardi del mese di Marzo 1888 corredate con i saggi delle sostanze descritte.

2.ª Esse non debbono portare il nome dell'Autore, e debbono essere distinte con un motto il quale dovrà trovarsi ripetuto sopra una scheda suggellata che conterrà il nome dell'Autore.

3.ª La memoria premiata sarà pubblicata negli Atti per intero o per sunto, e l'autore ne avrà cento copie.

4.ª Tutte le memorie inviate pel concorso si conserveranno nell'Archivio dell'Accademia, e soltanto si permetterà di estrarne copia a coloro che le hanno presentate.

Napoli, gennaro 1887.

ANNO XVII, 1887. FASCICOLO VIII.

GAZZETTA CHIMICA

ITALIANA

INDICE

(ERRATA CORRIGE)

A pag. 452 riga 3ª dopo le parole *toglierlo dal gruppo* si aggiunge « *il che non sembra possibile essendo il peso atomico del tallio fissato con sicurezza* ».

PALERMO

UFF. TIPOGRAFICO DI MICHELE AMENTA

Via V. Emm. Palazzo Colonna, N. 431

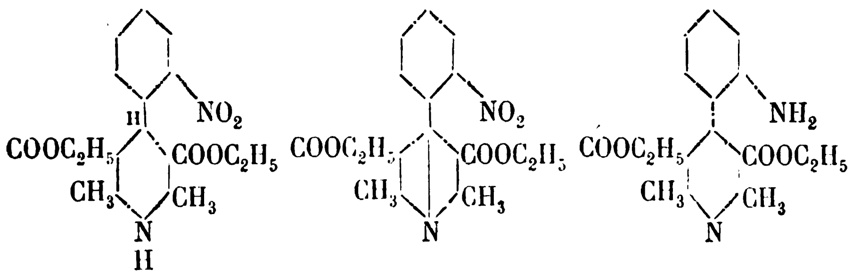
1887

Pubblicato il 7 dicembre 1887

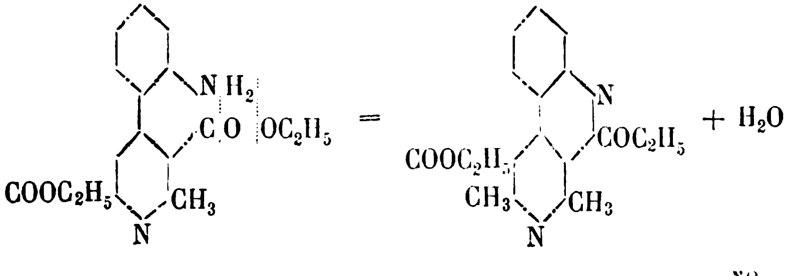
L'azione delle tre aldeidi nitrobenzoiche sull'etere acetacetico e l'ammoniaca;

del Dr. ROBERTO LEPETIT.

In origine lo scopo del presente lavoro era di provare se la condensazione dell'ortonitrobenzaldeide con ammoniaca ed etere etilacetacetico permetteva di preparare un etere biidroortonitrofenillutidinbicarbonico, e partendo da questo dopo la eliminazione dei due atomi d'idrogeno di addizione di ottenere colla riduzione del gruppo NO_2 un' amina, secondo lo schema



Sottraendo all'ultima combinazione gli elementi dell'acqua, reazione che spesso si verifica in casi analoghi, si poteva supporre che si sarebbe formato un nuovo nucleo



colla produzione d'una base del genere della fenantrolina contenente due atomi di azoto in catene chiuse.

Ma la condensazione di Hantzsch, coll'impiego di aldeide ortonitrobenzoica, non ha luogo in modo normale; si riscontrano invece due prodotti ben definiti di cui uno solo, il più scarso ed il più difficile ad isolare, sembra essere l'etere biidrico che si voleva ottenere, mentre quello che si forma in maggior copia rappresenta una combinazione più complessa di cui non potei determinare la natura. Siccome però l'aldeide benzoica reagisce per così dire quasi quantitativamente, volli esaminare anche il modo di comportarsi dell'aldeide para- e metanitrobenzoica nelle stesse condizioni. Coll'ultima delle due combinazioni si ottengono dei prodotti ben cristallizzati che vennero studiati più particolarmente.

I. La reazione con ortonitrobenzaldeide.

a. Prodotto difficilmente solubile.

Se si mescola una soluzione alcolica di una molecola di aldeide ortonitrobenzoica con due molecole di etere acetacetico e s'aggiunge goccia a goccia dell'ammoniaca alcoolica in eccesso agitando la massa, questa si riscalda, prende un colore oscuro e lascia deporre dopo alcune ore un precipitato cristallino giallo chiaro. Allo scopo di purificarlo, il composto ottenuto venne filtrato e lavato con alcole bollente nel quale è difficilmente solubile.

Stante la poca solubilità pure in etere, in cloroformio, benzina, ecc. conviene sciogllerlo nell'alcole amilico bollente onde ricristallizzarlo; col raffreddamento esso si separa in fiocchi voluminosi di finissimi aghi d'un giallo citrino. Ripetendo l'operazione tre o quattro volte si ottiene un corpo che fonde costantemente a 189°.

L'analisi elementare e determinazione d'azoto diedero i risultati seguenti.

I. gr. 0,1719 di sostanza fornirono gr. 0,0856 di acqua e gr. 0,3728 di acido carbonico.

II. Gr. 0,1436 di sostanza diedero gr. 0,0722 di acqua e gr. 0.3105 di acido carbonico.

III. Gr. 0,2112 di sostanza fornirono gr. 0,1038 di acqua e gr. 0,4595 di acido carbonico.

IV. Gr. 0,1532 di sostanza fornirono 20 cm.c di azoto umido a 19° a 736,3 mm.

La quantità d'azoto ottenuta è troppo elevata per poter ammettere, tra le possibili, la formola di un etere biidroortonitrofenillutidinbicarbonico; le formole $C_{19}H_{20}N_4O_5$ e $C_{19}H_{22}N_4O_5$ corrispondono invece sensibilmente ai dati dell'analisi

	Calcolato per A) $C_{19}H_{22}N_4O_5$	Calcolato per B) $C_{19}H_{20}N_4O_5$	Trovato I	II	III	IV
C	59,07	59,37	59,14	58,96	59,38	—
H	5,69	5,20	5,59	5,61	5,45	—
N	14,50	14,55	---	—	—	14,28

È difficile , considerando il peso molecolare elevato della sostanza, di dichiararsi a favore d'una formola piuttostochè dell' altra; prescegliendo la B si potrebbe ammettere la equazione seguente per ispiegare la formazione del nuovo composto.

$$2C_6H_{10}O_3 + C_7H_5.NO_3 + 3NH_3 = C_{19}H_{20}N_4O_5 + 4H_2O + 3H_2;$$

processo nel quale l'idrogeno nascente sviluppato serve alla riduzione di una parte dell'aldeide ortonitrobenzoica. Un fatto che servirebbe all'appoggio di tale ipotesi si è la proporzione rilevante di materie resinose formate nella reazione similmente a ciò che si riscontra nella sintesi della chinaldina di Doebner e Miller (1), quella della chinolina dello Skraup, (2) omettendo l'impiego della nitrobenzina come ossidante, oppure la sintesi dell'etere lutidinmonocarbonico secondo Michael (3) prendendo una molecola di ammoniaca , una di etere aceacetico e due di aldeide etilica.

Il nuovo composto, riscaldato al disopra del punto di fusione, si decompòne svolgendo un odore irritante che ricorda quello dei vapori di ortonitrobenzaldeide. Esso possiede caratteri debolmente basici, si scioglie nell'acido cloridrico ed acetico concentrato dando dei derivati salini di poca stabilità che vanno scomponendosi totalmente riscaldati anche leggermente.

Il cloridrato si forma sciogliendo la base in acido cloridrico non troppo concentrato, strofinando il fondo del vaso con una bacchetta di vetro esso si precipita in breve in polvere cristallina pesante, difficilmente solubile in acqua, alcole, etere ecc. volendo fa-

(1) Berichte der deustch. Chem. Gesell. XVI. p. 2465.
(2) Wiener Akad. Ber. LXXXI, II, p. 593.
(3) Berichte der deutsch. chem. Gesellschaft. XVIII, p. 2020.

vorire la soluzione col riscaldamento, esso si trasforma in una resina oscura, secco svolge a 100° dell'acido cloridrico e scaldato rapidamente fonde verso 156°. Onde avere qualche schiarimento sulla natura della base feci diverse analisi del cloridrato.

I. Gr. 0,0928 di sostanza diedero gr. 0,0310 di cloruro d'argento, corrispondenti a gr. 0,00766 di cloro.

II. Gr. 0,1197 di sostanza fornirono gr. 0,0405 di cloruro d'argento, corrispondenti a gr. 0,00992 di cloro.

III. Gr. 0,1911 di sostanza fornirono colla combustione gr. 0,0860 di acqua e gr. 0,3731 di acido carbonico.

IV. Gr. 0,1391 di sostanza fornirono gr. 0,0586 di acqua e gr. 0,2696 di acido carbonico.

V. Gr. 0,1309 di sostanza fornirono cm.c 16,5 di azoto umido misurato a 18° e 711 mm.

	Calcolato per			Trovato		
	$C_{19}H_{21}N_4O_5Cl$	I	II	III	IV	V
C	54,22	53,24	52,98	—	—	—
H	4,99	4,99	4,76	—	—	—
N	13,29	—	—	13,62	—	—
Cl	8,44	—	—	—	8,13	8,29.

Si deduce da queste analisi che la base non si unisce che con una molecola di acido, i cattivi risultati per il carbonio provengono probabilmente dalla decomposizione parziale del sale nella sua preparazione.

Lo stesso inconveniente si fa sentire ancor più nella preparazione del cloroplatinato, la cui analisi diede sempre pel platino cifre troppo elevate dovute alla formazione costante di un pò di cloruro ammonico.

I. Gr. 0,1636 di sostanza fornirono gr. 0,0305 di platino.

II. Gr. 0,1341 di sostanza fornirono gr. 0,0418 di acqua, gr. 0,1930 di acido carbonico e gr. 0,0239 di platino.

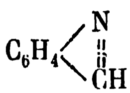
III. Gr. 0,1308 di sostanza fornirono gr. 0,0409 di acqua, gr. 0,1889 di acido carbonico e gr. 0,0235 di platino.

	Calcolato per		Trovato	
	$C_{38}H_{42}N_8O_{10}Pt.Cl_6$	I	II	III
C	38,71	—	39,25	39,41
H	3,56	—	3,45	3,48
Pt	16,47	17,83	18,02	18,03

Il sale doppio di platino è una polvere cristallina microscopica quasi insolubile, d' uno giallo aranciato , che si decompone verso 180°.

Diversi esperimenti di riduzione della base non diedero alcun risultato; trattata con polvere di zinco e acido acetico, con acido cloridrico e con ferro o stagno essa si scompone completamente. Saturando l'acido con potassa caustica, dopo la riduzione, si forma nella soluzione un precipitato bianco resinoso, vi ha svolgimento d'ammoniaca ed allo stesso tempo di un odore particolare che ricorda quello dei tini per la riduzione dell'indaco.

Non fu possibile di isolare sotto una forma presentabile i prodotti ottenuti e potei solo constatare che vi è una rigenerazione parziale di aldeide ortonitrobenzoica. Questo fatto potrebbe dar luogo alla formazione della base descritta da Rudolf (Berichte der deutsch. chem. Gesellschaft 1880. p. 310)



che l'autore prepara riducendo l'aldeide ortonitrobenzoica con acido cloridrico e stagno, ma non potei mai rinvenire questo prodotto.

Questa scomposizione totale della base, specialmente riducendola con Sn e HCl mi indussè a indagare il suo modo di comportarsi con solo acido cloridrico. Facendola bollire per qualche tempo con acido concentrato essa vien distrutta , aggiungendo un alcali caustico v'ha abbondante svolgimento d'ammoniaca e si può ricavare dalla soluzione distillata in corrente di vapor acqueo, dell'aldeide ortonitrobenzoica in gran copia. Riscaldando la base durante 4 ore a 150° in tubi chiusi, con acido cloridrico, si ottiene una massa resinosa bruna. Aprendo il tubo si svolgono sotto moderata pressione dell' acido carbonico e del cloruro di etile, il residuo contiene cloruro ammonico e resine non analizzabili.

Tentativi di ossidazione della base furono fatti seguendo il metodo ordinario per eliminare i due atomi d'idrogeno di addizione da un biidropiridincomposto , aggiungendo alla base una quantità di alcole insufficiente a discioglierlo e facendo passare dei vapori nitrosi ben asciutti nel miscuglio; a poco a poco la base si discioglie, e nella soluzione si forma un precipitato di un corpo cristallizzato in aghi sottilissimi quasi incolori.

I. Gr. 0,1397 di sostanza fornirono gr. 0,0676 di acqua e gr. 0,3020 di acido carbonico.

II. Gr. 0,1503 di sostanza fornirono cm.c 20,4 di azoto a 19° e 719 mm.

	Calcolato per $C_{19}H_{20}N_4O_5$	Trovato I	Trovato II
C	59,37	58,88	—
H	5,20	5,37	—
N	14,55	—	14,69

Secondo questi dati il prodotto di ossidazione possederebbe la stessa composizione della base impiegata, o quasi. Secondochè si sceglie la formola più ricca o più povera in idrogeno per quest'ultima, il composto ossidato ne sarebbe un isomero oppure ne differirebbe per due atomi di idrogeno, risultato che appunto si cercava di ottenere colla ossidazione. Ma il nuovo corpo che dovrebbe avere proprietà basiche ben definite è insolubile negli acidi a diversità della base da cui si è partiti; inoltre poco solubile nell'alcole e quasi insolubile nell'etere. Esso fonde decomponendosi a 191°.

b. Secondo prodotto della reazione, facilmente solubile.

Oltre alla base $C_{19}H_{20}N_4O_5$ già descritta che si forma in quantità di gran lunga prevalente nella reazione dell' ortonitrobenzaldeide sull' etere acetacetico e l' ammoniaca, si trova nelle acque madri in piccolissima quantità il prodotto normale di condensazione:

$$\underset{(o.)}{(NO_2)}-C_6H_4-C_5N\begin{matrix}(CH_3)_2\\(COOC_2H_5)_2.H_2\end{matrix}$$

Esso si può ricavare dalle medesime lasciandole lentamente evaporare sinchè si depone un precipitato di laminette giallastre. Queste, miste ad una gran quantità di materie resinose, vennero spalmate su piatti porosi, spruzzati alcune volte con ligroina e cristallizzate cinque o sei volte dapprima nell'alcole, poi nell' etere. Si ottiene così finalmente un corpo che cristallizza in piccole tavole gialle, romboidali, lucenti che fondono da 119 a 120°.

Secondo le cifre ottenute nell'analisi, questo corpo rappresenterebbe il prodotto normale della condensazione.

I. Gr. 0,1948 di sostanza fornirono gr. 0,1013 di acqua e gr. 0,4364 di acido carbonico.

II. Gr. 0,1588 di sostanza fornirono gr. 0,0812 di acqua e gr. 0,3516 di acido carbonico.

III. Gr. 0,1279 di sostanza fornirono in una determinazione d'azoto cm.c. 9,3 di gas a 18°,5 e 706 mm. di pressione

	Calcolato per	Trovato		
	$C_{19}H_{22}N_2O_6$	I	II	III
C	60,96	60,61	60,34	—
H	5,88	5,68	5,68	—
N	7,48	—	—	7,87

Il composto è facilmente solubile in alcole, in etere, in cloroformio, solubilissimo nell' acetone, insolubile invece negli acidi come un vero derivato biidrogenato della piridina. Ossidando la sostanza con vapori nitrosi, ottenni, con una resa che lascia assai a desiderare, un corpo cristallizzato in piccoli aghi incolori raggruppati a stellette, ma misto nuovamente a quantità tali di resine, che mi vidi costretto ad abbandonarne lo studio.

II. LA REAZIONE CON ALDEIDE PARANITROBENZOICA.

Sembra aver luogo normalmente quantunque in modo assai più incompleto che coll'impiego della metanitrobenzaldeide di cui sarà parola più sotto. Facendo un miscuglio di una molecola di aldeide paranitrobenzoica e due di etere acetacetico con ammoniaca alcolica, la soluzione si riscalda sensibilmente, ma non abbandona anche dopo più giorni alcun precipitato. La condensazione ha luogo solo riscaldando la massa per alcune ore sul bagno maria; il prodotto della reazione è una massa bruna viscosa che non volle cristallizzare in verun modo, essa fu discolta in etere e agitata più volte con acido cloridrico diluito in un imbuto a rubinetto, poi con acqua, indi con una soluzione diluita di soda caustica, finalmente con acqua distillata. Privata dall'umidità con cloruro di calcio, la soluzione eterea dà, lasciandola evaporare lentamente, un precipitato di natura cristallina ma difficile assai a purificare. La sostanza spalmata su piatti di terra cotta porosa, lavata con etere e cristallizzata più volte, fonde da 118 a 120°; quantunque non completameute pura, essa rappresenta, dietro il risultato di una determinazione d'azoto, l'etere biidroparanitrofenillutidinbicarbonico:

$$\underset{(p)}{NO_2}.C_6H_4.C_5N\begin{matrix}(CH_3)_2\\(COOC_2H_5)_2\end{matrix}H_2.$$

Gr. 0,1736 di sostanza fornirono cmc. 12,4 di azoto umido a 17° e 726 mm.

	Calcoloto per $C_{19}H_{22}N_2O_6$	Trovato
N	7,48	7,92

In considerazione della difficoltà di purificarla, la sostanza non fu sottoposta ad un esame ulteriore.

III. LA REAZIONE CON ALDEIDE METANITROBENZOICA

Dà risultati molto più soddisfacenti, essa ha luogo a diversità di quella cogli altri due isomeri orto e para , in modo perfettamente regolare senza produzione di corpi inaspettati quale sarebbe la base descritta più sopra e si distingue dalla reazione colla paranitrobenzaldeide per l' assenza quasi totale di prodotti resinosi secondari.

Modificai alquanto il modo di operare inquantochè feci passare una corrente di ammoniaca gasosa ben essiccata attraverso un tubo con calce sodata , nel miscuglio di una molecola di aldeide metanitrobenzoica disciolta in quattro volte il suo peso di alcole assoluto e di due molecole di etere acetacetico. La massa si riscalda e si colora leggermente. Sinchè non s'impiegano che pochi grammi di aldeide è meglio terminare la reazione sul bagno maria, ma facendo reagire quantità un po' maggiore come 20 gr. d'aldeide e 30 grammi di etere acetacetico, il calore svolto è tale che l'alcole entra in ebollizione e lascia deporre col raffreddamento una massa di cristalli compatti, trasparenti d'un giallo d'ambra, limitate da faccie lucenti ben definite. Ricristallizzati due o tre volte nell'alcole essi fondono a 161°.

Osservando la ricetta di preparazione sopraesposta, il prodotto ottenuto ammonta all' incirca a 72 % della resa teorica e cristallizza col raffreddamento quasi totalmente dalla soluzione, dimodochè non conviene neanche più trattare le acque madri onde ricavarne a stento il poco che rimane disciolto. L'etere biidrometanitrofenillutidinbicarbonico è poco solubile nell'etere, nel cloroformio e nell'alcole a freddo, facilmente solubile nell'alcole a caldo e completamente insolubile negli acidi o negli alcali.

Gr. 0,1380 di sostanza diedero in una determinazione d'azoto cm.c. 9,5 di gas a 17°,5 con un'altezza barometrica di 737,5.

	Calcolato per $C_{19}H_{22}N_2O_6$	Trovato
N	7,48	7,67

L'ossidazione dell'etere biidrometanitrofenillutidinbicarbonico, allo scopo di ottenere un vero derivato della piridina di carattere basico, ha luogo meno facilmente che nei composti similari fin qui studiati. Facendo passare una corrente di vapori nitrosi anche per lungo tempo nella soluzione alcolica, scaldata sul bagno maria, si ottiene col raffreddamento un deposito cristallino contenente in gran parte l' etere biidrometanitrofenillutidinbicarbonico ancora intatto. Alcune goccie di acido nitrico rendono la reazione più completa, ma il metodo migliore ed il più spiccio, se si lavora con cura sufficiente, consiste nell'ossidazione con acido nitrico fumante. Si aggiunge perciò a 10 grammi della sostanza ben polverizata tre o quattro volte il suo peso di alcole e si lascia cadere nel miscuglio, goccia a goccia, 7 grammi di acido nitrico fumante, agitando continuamente la massa con precauzione. Verso 40° il liquido entra ad un tratto in ebollizione violenta, in pochi minuti l'etere biidrometanitrofenillutidinbicarbonico si scioglie completamente e la reazione è terminata.

La soluzione lascia depositare col raffredamento dei bei cristalli leggermente giallognoli, che ricristallizzati alcune volte nell'alcole diventano perfettamente incolori. Essi non sono altro che il nitrato dell'etere metanitrofonillutidinbicarbonico.

I. Gr. 0,1492 di sostanza diedero in una determinazione d'azoto cm.c. 13,5 di gas a 22°,5 e 725 mm.

	Calcolato per $C_{19}H_{20}N_2O_6.HNO_3$	Trovato
N	9,43	9,65

Un esame cristallografico rivelò che i cristalli appartenevano al sistema monosimmetrico. Essi fondono a 129°, si sciolgono facilmente, specialmente a caldo, nell'etere e nell'alcole, sono difficilmente solubili nell' acqua. La soluzione acquosa si decompone col riscaldamento parzialmente in acido nitrico ed in nitroetere, in seguito al carattere naturalmente debolmente basico del nucleo della piridina sotto l'influenza del gruppo $C_6H_5.NO_2$.

La resa in nitrato dell' etere metanitrofenillutidinbicarbonico è assai soddisfacente specialmente se l' etere biidrico impiegato è abbastanza puro. Ottenni più volte da 82 a 84 % della teoria.

L'etere metanitrofenillutidinbicarbonico

$$\underset{(m.)}{NO_2}\,C_6H_4 - C_5N\begin{matrix}(CH_3)_2\\(COOC_2H_5)_2\end{matrix}$$

si ottiene facilmente aggiungendo un po' d' ammoniaca alla so-

luzione del nitrato in acqua bollente, lasciando raffreddare ed estraendo con etere il precipitato bianco formato. La soluzione eterica separata abbandona coll' evaporazione cristalli a ferro di lancia, che conviene ricristallizzare un paio di volte nell' alcole per ottenerli perfettamente incolori, essi fondono allora a 65°.

Una determinazione d'azoto con gr. 0,1466 di sostanza diede cm.c. 10,3 di gas a 16° e mm. 727,5.

	Calcolato per $C_{19}H_{20}ON_2O_6$	Trovato
N	7,52	7,70

La sostanza ottenuta è di carattere debolmente basico, si discioglie nell'ac. nitrico dando il nitrato già descritto; il cloridrato cristallizza in aghi incolori facilmente solubili nell' acqua e dà coll'addizione di una soluzione alcoolica di cloruro di platino un sale doppio che si deposita lentamente in piccoli aghi d'un giallo arancio, quasi insolubili nell' acqua e nell' alcole anche a caldo, essi fondono verso 202° decomponendosi.

I. Gr. 0.1354 di sostanza fornirono dopo incenerimento grammi 0,0251 di platino.

	Calcolato per $C_{38}H_{42}N_4O_{12}PtCl_6$	Trovato
Pt	18,57	18,35

Per quante prove io facessi di saponificare l'etere metanitrofenillutidinbicarbonico, non ottenni che risultati negativi.

La potassa alcoolica lo colora fortemente in bruno e scaldando anche leggermente la soluzione sia diluita, sia concentrata, si osserva in breve la formazione di prodotti neri resinosi e nello stesso tempo un deposito di carbonato potassico. È possibile che si formino in questa decomposizione dei prodotti del genere degli azocomposti, caso che si verifica in analoghe circostanze. Se si lascia agire la potassa alcoolica a freddo anche per lungo tempo non si osserva cambiamento notevole nella soluzione. Passai quindi direttamente alla riduzione dell'etere.

L'etere metamidofenillutidinbicarbonico

$$\underset{(m.)}{NH_2}\text{---}C_6H_4\text{---}C_5N\begin{cases}(CH_3)_2\\(COOC_2H_5)_2\end{cases}$$

si ottiene con grande facilità riscaldando il nitroetere con acido

cloridrico e stagno, mentre se si adoperano come riducenti il ferro e l'acido cloridrico, si separano in gran quantità delle resine verdastre e non si ottengono che traccie dell'amina ricercata. Per prepararla nel modo più conveniente si versano alcune goccie d'acqua sopra una parte di nitroetere o del suo nitrato in polvere, tanto da ridurlo in pottiglia, quindi quattro o cinque parti di acido cloridrico concentrato avendo cura di agitare sino a dissoluzione completa. Si aggiunge quindi una parte di stagno granuloso e si riscalda al bagno maria sinchè sia sciolto, vale a dire fin che il volume del liquido sia ridotto ad un terzo all'incirca.

Volendo ottenere l'amina perfettamente pura conviene filtrare la soluzione cloridrica, diluita dapprima con acqua, dalle materie carboniose contenute nello stagno e concentrarla sino a che si deponga col raffreddamento un sale doppio di stagno e della base, in pagliette giallognole. Queste vengono cristallizzate alcune volte nell'acqua finchè diventino completamente incolore, (fondono allora da 235 a 237° decomponendosi totalmente) e si può decomporne la soluzione con potassa caustica. La base è precipitata in fiocchi bianchi che si estraggono agitandoli con etere, la soluzione eterica abbandona coll' evaporazione l' etere amidofenillutidindicarbonico in prismi compatti perfettamente incolori e inodori che fondono da 109-110°.

Una determinazione d' azoto con gr. 0,1784 di sostanza fornì cm.c 13,6 di gas a 14° e 724,3 mm. di pressione.

	Calcolato per $C_{19}H_{22}N_2O_4$	Trovato
N	8,18	8,41

L'etere metaamidofenillutidinbicarbonico è facilmente solubile nell'alcole, nel cloroformio e nell'acetone, poco nella ligroina, quasi insolubile nell' acqua e possiede un carattere basico ben determinato giacchè si discioglie con facilità negli acidi anche diluiti ed i sali non vengono decomposti dall'acqua. Volendo preparare l' etere sudetto per farne ulteriori derivati, basta dopo la riduzione precipitare lo stagno e la base (senza ricristallizzare il sale doppio) ed estrarre con etere la massa ottenuta; è necessario ripetere l'operazione almeno cinque o sei volte se non si vuol perdere troppa sostanza organica che rimane avvolta in uno strato di acido stannico poco penetrabile dal liquido estrattore.

L'apparecchio di Sotlett può impiegarsi con vantaggio se si ha cura di estrarre la massa ben secca, avvolta in cartuccie.

Il cloridrato ed il solfato dell'amidoetere cristallizzano in aghi e in prismi incolori ; aggiungendo alla soluzione del primo del cloruro di platino, si ottiene un precipitato pesante di piccoli aghi microscopici. Essi perdono acqua tra 110 e 120° e si decompongono al disopra di 260° senza fondere.

Gr. 0,1660 di sostanza perdettero tra 110 e 120° gr. 0,0079 di acqua e forniscono gr. 0,0416 di plalino.

	Calcolato per $(C_{19}H_{22}N_2O_4)H_2PtCl_6+2H_2O$	Trovato
H_2O	4,58	4,75
Pt	24,71	25,06

L'etere metamidofenillutidinbicarbonico è, secondo questi dati, una base capace di unirsi con due molecole d'un acido monovalente, proprietà dovuta ai due atomi di azoto in esso contenuti , dotati ciascuno di proprietà basiche, benchè diverse.

Il composto si comporta del resto come un amina primaria e si unisce come tale anche a derivati del chinone quali l'etere diclorochinondicarbonico (1) formando un precipitato cristallino d'un rosso carmino che fonde verso 83°.

L'addizione di bromo in soluzioni diluitissime come quella nell'acqua produce un precipitato biancastro, il cloruro di calce dà un torbido giallastro caratteristico. La soluzione in acido cloridrico concentrato dà, come l'anilina in condizioni analoghe, una colorazione gialla colla cellulosa legnosa. L'acido picrico forma nelle soluzioni dell'amidoetere un precipitato giallo cristallino di picrato quasi insolubile, il bicloruro di mercurio un precipitato bianco amorfo.

L'etere acetilamidofenillutidinbicarbonico

$$NH(C_2H_3O).C_6H_4\text{---}C_5N\begin{matrix}(CH_3)_2\\(COOC_2H_5)\end{matrix}+H_2O$$

formasi facendo bollire l'amidoetere con anidride acetica in eccesso e precipitando la soluzione coll'addizione di acqua e d'ammoniaca. Si ottiene così una massa bruna d'aspetto resinoso che diventa cristallino dopo alcun tempo. La soluzione della medesima in alcole acquoso bollente depone col raffreddamento il derivato acetilico in aghi bianchi splendenti, mentrechè lasciando evaporare la soluzione a freddo molto lentamente, si ottengono prismi voluminosi traspa-

(1) Hantzsch e Zeckendorf. Ber. d. deutsch. chem. Gesellschaft XX, pag. 1310.

renti che fondono a 131°, efflorescenti se conservati nell'essicatore sull'acido solforico.

Gr. 0,2120 di sostanza lasciata seccare all'aria perdettero tra 110 e 115° gr. 0,0098 di acqua.

Gr. 0,1596 di sostanza essiccata a 110-115° diedero in una determinazione d'azoto cm.c 10,5 di gas a 10°,3 e 723 mm.

	Calcolato per $C_{21}H_{24}N_2O_5+H_2O$	Trovato
H_2O	4,47	4,62

	Calcolato per $C_{21}H_{24}N_2O_5$	Trovato
N	7,29	7,44

L'etere acetilamidofenillutidinbicarbonico è facilmente solubile in alcole, etere e cloroformio e non è dotato che di un carattere debolmente basico. Feci con due grammi un tentativo di nitrazione senza poter ricavare dalla soluzione in acido nitrico concentrato altro che materie rosse resinose ed etere acetilamidofenillutidinbicarbonico ancora intatto, una prova di più della difficoltà di introdurre il gruppo NO_2 in derivati della fenilpiridina.

L'etere acetilamidofenillutidinbicarbonico non essendo altro che un acetanilide sostituita , si poteva sperare che sarebbe dotata di qualità antipireiche come quelle dell' antifebrina. Mi rincresce di non aver avuto da tempo la febbre per esaminare l'azione in questo caso. Mi contentai quindi di prenderne 3 decigrammi in istato di salute perfettamente normale e di farne prendere due decigrammi a mio fratello , ma non potei osservare altro che una leggiera irregolarità e depressione del polso, di poca durata.

Etere metaossilfenillutidinbicarbonico

$$\underset{(m.)}{HO}-C_6H_4-C_5N{\scriptstyle\begin{matrix}(CH_3)_2\\(COOC_2H_5)_2\end{matrix}}$$

Questo si ottiene facilmente sciogliendo gr. 6,8 di amidoetere in 250 cm.c di acqua distillata, con un po' di acido solforico, raffreddando a zero ed aggiungendo una soluzione di 2 grammi di nitrito sodico. Il tutto vien gradatamente riscaldato al bagno maria e fatto bollire sino a disparizione completa di vapori nitrosi e d'azoto. Dalla soluzione solforica precipita l'ossiletere, coll'aggiunta di ammoniaca e quindi di acido cloridrico fino a reazione neutra, in fiocchi rossastri. La sostanza raccolta su di un filtro e cristallizzata più volte nella benzina si ottiene finalmente quasi bianca , col punto di fusione 174°.

Gr. 0,1382 fornirono cm.c 5,5 d'azoto umido a 21° e 729,5 mm. di pressione.

	Calcolato per $C_{19}H_{21}N_2O_5$	Trovato
N	4,08	4,32

L'etere ossilfenillutidinbicarbonico è dotato ad un tempo delle proprietà di un fenolo e di proprietà basiche. Esso forma cogli acidi dei sali ben cristallizzati non decomposti dall'acqua. Il nitrato cristallizza in aghi sottili ; il cloridrato, assai difficilmente solubile nell'acqua fredda, in prismi lucenti: il picrato, pure poco solubile, in aghi gialli microscopici. Quale fenolo, l'ossiletere, si discioglie non solo nella potassa e nella soda caustica ma anche nell' ammoniaca e non è precipitato che incompletamente dall' acido carbonico dalle predette soluzioni. I cloruri di platino e di mercurio non danno precipitato di sorta.

Colori azoici derivati dall'etere amidofenillutidinbicarbocici

Diazotando a temperatura molto bassa l' amidoetere con acido cloridrico e nitrito sodico si ottengono coll'aggiunta di amine, di fenolo e naftoli una serie di materie coloranti di cui vorrei citare alcune riservandomi di pubblicarne più tardi uno studio particolareggiato.

La soluzione del cloruro di diazofenillutininbicarbonico dà coll'aggiunta di bicloruro di mercurio un precipitato di un sale doppio che cristallizza col raffreddamento dalle sue soluzioni in magnifici romboedri d'aspetto madreperlaceo. Conservati per alcune settimane in un tubo chiuso essi si erano cangiati in una materia d'un rosso vivo.

Non mi venne dato sinora di combinare l'amidoetere sia con cloruro di diazobenzina, sia di acido diazosolfobenzoico, sia coll'amidoetere stesso diazotato. I prodotti così ottenuti erano in generale amorfi e privi di potere colorante particolare.

Impiegando invece qual fenolo l'etere ossilfenillutidinbicarbonico già descritto oppure l'ossilfenillutidina (vedi più sotto) si ottengono dei derivati cristallizzati che danno soluzioni d'un giallo o di un giallo arancio intenso.

L' acido solfanilico dà in piccola quantità un corpo che cristallizza in aghi bruni, il fenolo e la resorcina danno dei prodotti di color giallo difficili a purificare. L' α-naftilamina dà invece in modo quasi quantitativo un prodotta per altro non ottenuto in cri-

stalli, dotato d' un magnifico riflesso verde metallico, facilmente solubile con colore caffè scuro in alcole ed in etere ed affatto insolubile nell'acqua. L'aggiunta di una traccia d'un acido qualunque basta per disciogliere con una tinta rossa intensa, come quella della fucbsina, la materia colorante che è precipitata in fiocchi aranciati dagli alcali. Essa tinge la seta in rosso aranciato di mediocre vivacità, il colore è naturalmente cambiato in rosso dagli acidi e resiste poco anche al sapone.

Il meglio caratterizzato degli azocomposti ottenuti è

L'etere bimetilamidobenzolazofenillutidinbicarbonico

$$(CH_3)_2N.C_6H_4—N=N—C_6H_4—C_5N\begin{cases}(CH_3)_2\\(COOC_2H_5)_2\end{cases}$$

Esso si prepara aggiungendo goccia a goccia una soluzione fredda quanto possibile di gr. 0,7 di nitrito sodico ad una soluzione pure raffreddata a — 2° a — 5° di gr. 3,42 di amidoetere in cm.c 45 di acqua e 2 di acido cloridrico a 22° Beaumè e 5 cm.c di alcole, avendo cura di agitare il liquido. Si versano allora lentamente nel medesimo gr. 1,21 di bimetilanilina in 5 cm.c d'alcole, rimescolando sempre.

Lasciando il recipiente nel miscuglio frigorifico la materia colorante si deposita in pagliette che si purificano cristallizzandole alcune volte dall' alcole bollente. Essa si presenta in aghi piatti splendenti del colore del bicromato di potassa, fondenti a 107°.

Gr. 0,1765 di sostanza diedero cm.c. 18,7 di azoto a 14° con un'altezza barometrica di 732 mm.

	Calcolato per $C_{27}H_{31}N_4O_4$	Trovato
N	11,83	11,92

La materia colorante è facilmente solubile nella benzina, nel cloroformio, nell'etere e specialmenle nell'alcole a caldo. Gli acidi anche diluiti la disciolgono con un colore rosso eosina intenso e gli alcali la precipitano sotto forma di una polvere d'un giallo citrino. La reazione è prodotta anche da un acqua debolmente calcarea, dimodochè la materia colorante potrebbe servire quale indicatore in una determinazione titrimetrica come la tropeolina.

Il picrato dell'azocomposto si presenta in aghi rossi con riflessi azzurri che ricordano l'acido cromico, il cloridrato cristallizza in aghi rossi con riflesso verde che perdono l'acido all'aria, dimodo-

chè non si possono ottenere asciutti; l'ossalato si presenta in piccoli cristalli granulosi pure con riflesso verde.

Il cloruro di mercurio produce nella soluzione dell' azocomposto un precipitato rosso carminio amorfo, il cloruro di platino un precipitato rosso ciocolatte, riscaldato esso annerisce verso 150° senza fondere.

Gr. 0,2170 del sale di platino fornirono coll' incenerimento gr. 0,0484 di platino.

	Calcolato per $C_{27}H_{31}N_4O_4.2HCl.PtCl_4$	Trovato
Pt	21,97	22,33

Facendo passare una corrente di idrogeno solforato in una soluzione alcoolica ammoniacale dell' etere bimetilamidobenzolazofenillutidinbicarbonico e diluendo coll'acqua fino a che il liquido cominci a intorbidarsi, si depongono dopo qualche tempo nella soluzione, che assume gradatamente un color verde azzurrognolo, delle lamelle incolore. Queste rappresentano senza dubbio l'idroazocomposto corrispondente alla materia colorante impiegata, esso è facilmente solubile in alcole ed in etere e dà istantaneamente coll'aggiunta di acido nitroso il color rosso intenso dell'azocomposto primitivo, secondo la reazione generale ben conosciuta.

Etere β- naftolazofenillutidinbicarbonico.

$$\overset{\beta}{HO}.C_{10}H_6{-}N{=}N{-}C_5N\begin{matrix}(CH_3)_2\\(COOC_2H_5)_2\end{matrix}$$

Il medesimo si ottiene con grande facilità lasciando reagire nel modo già descritto una molecola di β naftolo in soluzione alcalina sovra una molecola dell'amido etere diazotato. La materia colorante viene precipitata immediatamente in fiocchi amorfi d'un rosso mattone. Disciolto a caldo nell' acido acetico glaciale la si ottiene col raffreddamento cristallizzata in sottilissimi aghi molto leggieri e di splendore serico. Essi fondono a 151°, sono assai difficilmente solubili in etere, in alcole ed in cloroformio, facilmente nell' acido acetico glaciale a caldo e hanno carattere nè basico, nè acido, poichè sono insolubili tanto negli acidi, quanto negli alcali.

Gr. 0,1365 di sostanza fornirono 11 cm.c. di azoto umido a 20° con una pressione barometrica di 722 mm.

	Calcolato per $C_{29}H_{29}N_3O_5$	Trovato
N	8,84	8,69

Il colore ottenuto col β naftolo tinge la seta in color rosso aranciato molto più solido di quelli finora descritti.

Acido metamidofenillutidinbicarbonico.

$$NH_2.C_6H_4{=}C_5N{\genfrac{}{}{0pt}{}{(CH_3)_2}{(COOH)_2}}$$

Il modo più acconcio di preparazione consiste nel riscaldare una porzione di amidoetere con due volte e mezzo il suo peso di potassa caustica disciolta in alcole assoluto, in un pallone munito di refrigerante ascendente; dopo due o tre ore la reazione è terminata, ciò si riconosce alla perfetta solubilità nell'acqua del prodotto ottenuto.

Siccome concentrando la soluzione ottenuta, la potassa agisce decomponendola con produzione di materie che la colorano fortemente in bruno, così è meglio precipitarla dapprima con una corrente di acido carbonico. Eliminando il bicarbonato colla filtrazione si può concentrare la soluzione senza che si modifichi, finchè abbandoni col raffreddamento delle croste cristalline del sale di potassio , in media 10 a 12 grammi per 10 grammi di amidoetere sottoposto alla saponificazione.

L'acido amidofenillutidinbicarbonico si ottiene nel miglio modo, aggiungendo goccia a goccia, con molta cura, dell' acido cloridrico od acetico diluito alla soluzione concentrata e fredda del sale potassico, sino a che il precipitato cristallino che si forma, non aumenti più di volume; è da badarsi che un eccesso di acido lo discioglie con grande facilità. L'amidoacido ottenuto è assai poco solubile in etere, in alcole ed in acqua anche a caldo ; esso si depone da una soluzione in alcole diluito bollente, quale precipitato bianco cristallino di piccoli aghi microscopici, privi d'acqua di cristallizzazione, che fondono a 238° decomponendosi totalmente. Una determinazione di azoto corrisponde alla formola aspettata.

Con gr. 0,1414 di sostanza si ottennero cm.c. 12 di gas a 17° e mm. 726,5.

	Calcolato per $C_{15}H_{14}N_2O_4$	Travato
N	9,79	9,81

Il nuovo acido si scioglie con somma facilità sia negli alcali, sia negli acidi, lo stesso vale per i sali ottenuti per doppia decomposizione con quelli di metalli pesanti , di modochè non è possi-

bile ottenere precipitati caratteristici, neppure con cloruro di platino, di mercurio e d'oro.

Quantunque bibasico, pare che l'acido non lasci sostituire che un atomo di idrogeno da radicali metallici. Tale è per lo meno la composizione del sale di bario

$$\left(\underset{(m.)}{NH_2.C_6H_4}-C_5N\begin{matrix}(CH_3)_2\\(COOH)\\COO\end{matrix}\right)_2Ba+3H_2O,$$

ottenuto sciogliendo l'acido in una soluzione di idrato di bario e precipitando l'eccesso di bario con acido carbonico. Evaporando lentamente la soluzione nel vuoto si riesce ad ottenere il sale in piccoli aghi aggruppati a stelletta, solubilissimi nell' acqua; essi perdono facilmente acqua di cristallizzazione lasciandoli nell' essicatore.

Gr. 0,3820 del sale di bario perdettero tra 120-125°, gr. 0,0284 di acqua e con gr. 0,2930 si ottenne gr. 0,0907 di solfato di bario corrispondenti a gr. 0,05269 gr. di bario.

	Calcolato per $(C_{15}H_{13}O_4)_2Ba+3H_2O$	Trovato
H_2O	7,09	7,44
Br	18,01	17,98.

Colori azoici derivanti dall' acido amidofenillutidinbicarbonico si possono ottenere facilmente, tenendo la temperatura molto bassa durante la preparazione. Essi sono piuttosto facilmente solubili nell'acqua.

Per paragonarlo al colore corrispondente derivato dall' amido etere; preparai colla bimetilanilina

L'acido bimetileamidobenzolazofenillutidinbicarbonico

$$(CH_3)_2N.C_6H_4-N=N-C_6H_4-C_5N\begin{matrix}(CH_3)_2\\(COOH)_2\end{matrix}.$$

Questo si deposita sotto forma d'un precipitato rosso bruno dalle sue soluzioni, scaldato a 170° si decompone senza fondere; è abbastanza solubile nell'acqua e facilmente solubile negli acidi e negli alcali. Le soluzioni acide posseggono una bella tinta rossa quantunque di intensità minore a quella ottenuta con amidoetere.

Una determinazione d'azoto con gr. 0,1391 di sostanza diede cm.c 16,3 di gas a 19° e 718 mm. di pressione

	Calcolato per $C_{23}H_{22}N_4N_4$	Trovato
N	12,20	12,49

Metaamidofenillutidina.

$$NH_2.C_6H_4\text{--}C_5N{(CH_3)_2 \atop H_2}$$

Questa base si può ottenere facilmente distillando l' amidofenillutidinbicarbonato di calcio. Non è necessario di avere a tale scopo il sale puro, basta invece dopo la saponificazione dell'etere colla potassa caustica , aggiungere il doppio del suo peso di calce spenta alla soluzione e di evaporare la massa a perfetta siccità.

Il residuo polverizzato vien distillato in piccole storte, avendo cura di scaldare dapprima con fiamma fuliginosa e di elevare lentamente la temperatura sino al rosso scuro. L' amidofenillutidina distilla e si condensa nel pallone ricevitore , raffreddato con un getto d'acqua, sotto forma d'un liquido oleaginoso che si solidifica ben presto trasformandosi in una massa cristallina bianca, di odore ammoniacale fortemente sgradevole, che si purifica cristallizzandola nella benzina.

La resa in base impura ascende ai 72 % dell'amidoetere impiegato nella saponificazione. L'amidofenillutidina è abbastanza solubile nell'etere e nella benzina, molto solubile in alcole e si deposita sempre in mamelloncini senza dare degli individui ben definiti. Essa fonde a 110°.

Gr. 0,1315 di sostanza diedero cm.c 16,7 di azoto umido a 17° e 727 mm. di pressione.

Gr. 0,1212 di sostanza diedero in una combustione gr. 0,0821 di acqua e gr. 0,3499 di acido carbonico.

	Calcolato per $C_{13}H_{14}N_2$	Trovato I	Trovato II
C	78,87	78,79	—
H	7,07	7,52	—
N	14,13	—	14,07

L'amidofenillutidina è facilmente solubile negli acidi, il solfato poco solubile nell'acqua cristallizza in aghi bianchi come pure il cloridrato. Il picrato si forma, in piccoli aghi gialli, insolubile,

aggiungendo dell' acido picrico alle soluzioni dei sali predetti. Col cloruro di mercurio si ottiene un precipitato amorfo bianco che disciolto in acqua bollente cristallizza col raffreddamento in magnifici aghi bianchi splendenti che principiano a decomposi verso 160.°

Il sale doppio di platino $NH_2.C_6H_4-C_5N{(CH_3)_2 \atop H_2}.2HCl.PtCl_4$ cristallizza pure in aghetti, una determinazione di platino confermò la biacidità della base.

Gr. 0,1541 di sostanza fornirono gr. 0,0494 di platino.

	Calcolato per $C_{13}H_{14}N_2H_2PtCl_6$	Trovato
Pt	32,12	32,05

L'acetilamidofenillutidina.

$$NH(\underset{(m.)}{C_2H_3O}).C_6H_4-C_5N{H_2 \atop (CH_3)_2}+2H_2O$$

si ottiene facendo bollire la base con anidride acetica: aggiungendo alla soluzione dell'ammoniaca diluita, la combinazione è precipitata in massa vischiosa bruna e non prende che molto difficilmente una forma cristallina. Ricristallizzata più volte in alcole essa forma piccoli aghi incolori che si rammolliscono a 72° e sono completamente fusi a 76°; conservati nel vuoto sopra acido solforico, essi perdono acqua, probabilmente due molecole.

Una determinazione con gr. 0,1488 di sostanza, fornì cm.c 14,2 di gas a 21°, con un'altezza barometrica di 726,5 mm.

Gr. 0,226 perdettero nell'essicatore gr. 0,0322 di acqua.

	Calcolato per $C_{15}H_{16}N_2O+2H_2O$	Trovato
N	10,14	10,29
H_2O	15,0	14,41

Metaossilfenillutidina.

$$OH.C_6H_4-C_5N{(CH_3)_2 \atop H_2}$$

Si ottiene analogamente all' etere ossilfenillutidinbicarbonico operando con 4 grammi di amidofenillutidina e 2 di nitrito sodico.

La reazione non si compie di gran lunga così nettamente come coll'amidoetere, si formano materie coloranti brune, prodotti resinosi, e non si riesce che dopo numerose manipolazioni ad isolare il fenolo allo stato puro in piccoli aghi fondenti a 191°.

Gr. 0,1201 di sostanza diedero cm.c 8,2 di azoto umido, misurato a 20° e 727 mm.

	Calcolato per $C_{13}H_{13}NO$	Trovato
N	7,03	7,41.

L'ossilfenillutidina è facilmente solubile nell'alcole, meno nell'etere, solubile negli alcali e negli acidi. Il solfato ed il nitrato cristallizzano in aghi, il cloridrato $C_{13}H_{13}NO.HCl+2H_2O$ in prismi sottili.

Gr. 0,1033 di sostanza riscaldati per alcune ore a 120° perdettero gr. 0,0138 di acqua.

	Calcolato per $C_{13}H_{13}NO.HCl+2H_2O$	Trovato
H_2O	13,79	13,46

A diversità dell'etere ossilfenillutidinbicarbonico il cloruro di platino dà immediatamente un precipitato di aghi gialli sottili di cloroplatinato.

Gr. 0,2003 di sostanza fornirono gr. 0,0478 di platino.

	Calcolato per $(C_{13}H_{19}NO)_2H_2PtCl_6$	Trovato
Pt	24,04	23,36

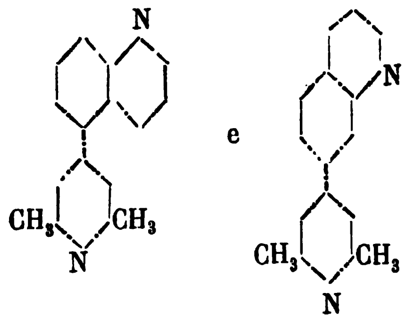
Il cloroplatinato fonde, decomponendosi totalmente, verso 200°. Il cloruro di mercurio dà col cloridrato di amidofenillutidina un precipitato bianco solubile nell'acqua bollente che cristallizza col raffreddamento in lunghi aghi appiattiti splendenti.

Un tentativo fatto coll' etere amidofenillutidinbicarbonico per ottenere mediante la sintesi dello Skraup un derivato della chinolina non diede altro che un solfoacido il cui sale di bario deliquescente non venne studiato più oltre. Impiegando invece l' ammidofenillutidina ottenni, in quantità bensì piccola, un lutidilchinolilo, primo rappresentante d'un gruppo di corpi nei quali il nucleo della piridina è unito a quello della chinolina.

Lutidil-chinolilo

$$C_9H_6N—C_5N\genfrac{}{}{0pt}{}{(CH_3)_2}{H_2}$$

Esso fu preparato in un un modo analogo a quello con cui Königs e Nef ottennero recentemente dei dichinolili (1); la sintesi lascia la scelta tra le due formole.



secondo la chiusura del nuovo nucleo si è effettuata in un senso o nell'altro, e non potei finora determinare quale delle formole sia da preferirsi; ad ogni modo pare che si formi unicamente uno solo dei due isomeri.

Per ottenerlo si riscalda un miscuglio di 6 grammi di amidofenillutidina, gr. 3,6 di nitrobenzina, gr. 15 di glicerina e gr. 25 di acido solforico concentrato in un pallone di circa un litro munito di un lungo refrigerante ascendente. Tra 90° e 100° la reazione ha luogo improvvisamente ed il termometro sale ad un tratto a 160-170°, la massa si mantiene in ebollizione violenta anche allontanando la fiamma e si osserva una formazione abbondante di acqua. Riscaldando ancora per una mezz' ora, si può ritenere la reazione terminata, si diluisce con molta acqua e si separano colla filtrazione il carbone e le sostanze ulmiche formatesi nella reazione. La soluzione, che conviene decolorare, quanto si può con carbone animale, viene soprasaturata con soda caustica ed estratta sei o sette volte agitandola con grandi quantità di etere; la soluzione eterica dotata di fluorescenza verde-azzurra molto intensa è distillata quasi completamente. Coll' evaporazione lenta il residuo abbandona dei lunghi cristalli incolori a cui è mista una materia resinosa verdognola che si solidifica a poco a poco e rappresenta pure in gran parte lutidil-chinolilo.

Spalmando la massa su piatti di porcellana porosa, lavandola con etere e cristallizzandola ripetutamente nella benzina si ottengono aghi quasi incolori fondenti tra 107 e 111°, dotati di un o-

(1) Berichte der deutschen chem. Gesellschaft XX, p. 622.

dore particolare che ricorda sensibilmente quello d'un ossilchinolina. Trasformando la base nel sale doppio d'oro, ricristallizzando questo più volte e decomponendo la soluzione con idrogeno solforato ottenni finalmente la base in bei cristalli compatti, lucenti e perfettamente incolori, fondenti da 107 a 109°.

Gr. 0,1195 della base fornirono cm.c 12,9 di azoto a 18° e 730,5 mm. di pressione.

	Calcolato per $C_{16}H_{14}N_2$	Trovato
N	11,96	11,96

La piccola quantità di lutidil-chinolilo che mi rimaneva non mi permise di farne la combustione. La nuova base è facilmente solubile negli acidi, il cloridrato e il nitrato cristallizzano in aghi sottili. Il picrato ed il cloroplatinato formano precipitati cristallini difficilmente solubili.

Quest' ultimo $C_9H_6N{-}C_5NH_2(CH_3)_2 2HCl.PtCl_4$ si ottiene dapprima voluminoso, ma diventa in breve cristallino e granuloso; riscaldato si decompone senza fondere.

Gr. 0,1921 di sostanza fornirono gr. 0,0549 di platino.

	Calcolato per $(C_{16}H_{14}N_2)2HCl.PtCl_4$	Trovato
Pt	28,40	28,65

Il sale doppio d'oro $(C_{16}H_{14}N_2).(HAuCl_4)_2$ precipita aggiungendo cloruro d' oro alla soluzione cloridrica del lutidilchinolilo sotto forma d'un liquido denso oleoso, ma diventa cristallino strofinandolo con una bacchetta di vetro. Esso è abbastanza solubile nell'acqua bollente e cristallizza col raffreddamento in lunghi aghi dorati che fondono da 214-215° decomponendosi.

Gr. 0,1601 fornirono gr. 0,0670 d'oro.

	Calcolato per $C_{16}H_{24}N_2(HAuCl_4)_2$	Trovato
Au	41,42	41,84

Spero che la riduzione di uno dei due nuclei o di amendue condurrà a idrocomposti interessanti e che l' ossidazione del lutidilchinolilo darà un po' di luce sulla sua costituzione.

Esporrò i risultati ottenuti, in una prossima memoria.

Zurigo e Susa. Ottobre 1887.

Sui tetrabromuri di pirrolilene;

nota di GIACOMO CIAMICIAN.

Ciamician e Magnaghi ottennero, circa due anni fa, distillando il ioduro di trimetil-quatrenil ammonio con la potassa un'idrocarburo dalla formola C_4H_6, che essi chiamarono *pirrolilene* (1)

$$C_4H_7N(CH_3)_3I+KOH=KI+H_2O+N(CH_3)_3+C_4H_6,$$

e dimostrarono poi più tardi che questo butino (2) è identico all'idrocarburo che Henninger ottenne distillando l'eritrite con l'acido formico. Il pirrolilene non può avere perciò che la costituzione:

$$CH_2=CH-CH=CH_2.$$

Facendo assorbire i vapori (1) (2) di questo idrocarburo dal bromo, Ciamician e Magnaghi osservarono la formazione di due tetrabromuri dei quali uno fonde a 118-119° e l' altro 39-40°. La prima di queste sostanze era stata già ottenuta e descritta da Henninger. All'analisi questi due tetrabromuri danno gli stessi numeri:

	composto fus. a 118-119°		composto fus. a 39-40°		
	(2)	(1)	(2)	(2)	(2)
C	13,00	13,03	13,12	13,00	12,90 %
H	1,81	1,85	1,72	1,75	1,68
Br	85,54	85,45	85,67	—	—

che conducono alla formola $C_4H_6Br_4$, la quale richiede.

	$C_4H_6Br_4$
C	12,90 %
H	1,60 »
Br	85,56 »

(1) *Gazz. ch. ital.* XV, 450, 381.
(2) Ibid. XVI, 212.

Questa interessante isomeria richiedeva uno studio ulteriore e perciò gli autori sopra citati non osarono pronunciarsi definitivamente in proposito. Qui va notato ancora che, secondo le esperienze di Hofmann e quello di Magnanini (1), anche il piperilene C_5H_8 dà col bromo due tetrabromuri diversi $C_5H_8Br_4$.

Nel fascicolo dei Bulletins de la société chimique de Paris del 5 luglio 1887 comparve una nota di E. Grimaux e C. Cloez (1), intitolata: « Sur les dérives de l'érytrine », nella quale questi chimici provano che il butino proveniente del gaz illuminante compresso è identico a quello dell'eritrite, perchè dà lo stesso tetrabromuro, ed in cui dimostrano che questo tetrabromuro si trasforma per distillazione alla temperatura di 260-270° in un tetrabromuro fusibile a 37°,5 che è identico a quello scoperto da Magnaghi e me.

Da questo fatto interessante, che prova l' isomeria delle due sostanze in questione, i due chimici francesi traggono però delle conchiusioni che mi riguardano e che sono inesatte, perchè provengono in parte dal non avere letto con sufficiente attenzione la memoria di Ciamician e Magnaghi sopracitata (2). Essi scrivono: « M. M. Ciamician et Magnaghi ont déjà isolé ce composé (il te- « trabromuro fusibile a 39-40°, a cui essi attribuiscono il punto « di fusione 37°,5) dans des conditions qui ne leur ont permis « à établir sa formule; ayant obtenu, au moyen du pyrrol, un hy- « drocarbure, le pyrroline C_4H_6, qui leur paraissait identique avec « l'érytrine d'Henninger, ils ont préparé celui-ci pour le compa- « rer au pyrroline, et ils ont trouvé que les deux hydrocarbures « fournissent le même tétrabromure ; mais en volant purifier le « tétrabromure d'érytrine par distillation, ils ont rencontré un corps « fusible à 39-40°, qui leur a paru être, soit un isomere $C_4H_6Br_4$, « soit un corps $C_4H_4Br_4$ (nei bulletins si trova, probabilmente per « errore, stampato $C_4H_4Br_6$) ; ces chimistes n'ont pas vu que ce « composé ne provient pas de la réduction de l'érytrite, mais qui « il prend naissance par trasformation isomérique du tetrabromure « d'érytrène ».

Ora per decidere definitivamente la questione se il pirrolilene o eritrene C_4H_6 dia col bromo contemporaneamente due tetrabromuri isomeri, come a me sembra probabile, o se, non formando in principio che solamente quello fusibile a 118-119°, questo si trasformi già per lieve calore nell'altro isomero, sono necessarie ul-

(1) Ibid. XVI, 390.
(2) Vedi anche Compt. Rend. **104**, 1446.

teriori esperienze, ch'io mi propongo di fare quando, dopo avere sistemato ed ordinato il laboratorio che sono stato chiamato a dirigere, mi troverò nella possibilità di continuare le mie ricerche. Non potendo quindi per ora rispondere ai signori Grimaux e Cloez con nuovi fatti, mi limiterò a richiamare la loro attenzione sopra alcune inesattezze in cui sono incorsi nel citare il lavoro di Magnaghi e me.

Senza volere troppo insistere sul significato un po' oscuro della frase sopracitata: « C. et M. ont déjà isolé ce composé dans des conditions qui ne leur ont permis d'établir sa formule », devo fare osservare ai signori Grimaux e Cloez che Magnaghi ed io abbiamo analizzato completamente il composto in questione (vedi le analisi sopra citate), mentre essi non ne hanno determinato che il bromo soltanto, e che la loro analisi, come le nostre, non possono servire ad escludere del tutto la formola $C_4H_4Br_4$, che io del resto ritengo improbabile. Più importanti sono poi le seguenti osservazioni sopra le quali vorrei più specialmente richiamare l' attenzione dei due distinti chimici francesi.

Facendo passare i vapori del butino dell' eritrite o di quello della pirrolidina attraverso al bromo, Ciamician e Magnaghi ottennero scacciando l'eccesso di bromo a b. m., in entrambi i casi, un prodotto semisolido, che venne trattato con etere petrolico. In questo solvente rimase quasi insolubile il tetrabromuro già descritto da Henninger e le soluzioni petroliche lasciarono indietro per spontaneo svaporamento un liquido oleoso, di odore canforico, *che evidentemente rappresentava qualche cosa di diverso del tetrabromuro fusibile a* 118-119°: La parte liquida del prodotto bromurato, proveniente dall'eritrite venne da noi realmente purificata per distillazione a pressione ridotta alla temperatura di 195-198°, ***ma quella proveniente dalla pirrolidina invece si solidificò spontaneamente restando abbandonata a se stessa, durante i mesi di vacanza, in un tubetto chiuso alla lampada.*** I prodotti ottenuti per queste due vie diverse sono identici e costituiscono il tetrabromuro fusibile a 39-40°. Io credo perciò per ora, che il pirrolilene formi col bromo direttamente due tetrabromuri isomeri diversi, perchè altrimenti bisognerebbe supporre, che la trasformazione del composto meno fusibile in quello più fusibile avvenga già per riscaldamento a bagno maria, ciò che è possibile, ma che non è ancora provato.

Per ultimo vorrei ancora aggiungere che a me non sembra probabile la spiegazione che Grimaux e Cloez danno dell'isomeria

di questi due tetrabromuri. Essi ammettono che il composto che fondono a 37°,5 abbia la costituzione :

$$CH_3.CBr_2.CBr_2.CH_3,$$

io credo invece che si tratti di un caso d' isomeria , analogo a quelli dei due acidi bibromosuccinici e degli acidi tartrico inattivo e racemico (1).

CH_2Br	COOH	COOH
|	|	|
CHBr	CHBr	CHOH
|	|	|
CHBr	CHBr	CHOH
|	|	|
CH_2Br	COOH	COOH

Io mi riserbo di istituire fra non molto delle esperienze in proposito e credo che se i signori Grimaux e Cloez, continuando le loro interessanti ricerche , riusciranno ad effettuare la sintesi dell'eritrite, essi otterranno dai due tetrabromuri isomeri due sostanze della costituzione dell'eritrite, corrispondenti agli acidi tartrico inattivo e racemico.

Roma. Istituto chimico, 24 ottobre 1887.

Ancora sulle combinazioni corrispondenti all'acido pertitanico;

nota di A. PICCINI.

In una comunicazione fatta all' Accademia de' Lincei (2) ho descritto il fluossipertitanato baritico $TiO_2Fl_2.BaFl_2$. Il metodo di preparazione di questo sale consiste nel trattare con nitrato baritico la soluzione acquosa di fluossipertitanato ammonico ottaedrico ($TiO_2Fl_2.BaFl_2$). Si ottiene un precipitato fioccoso che , seccato completamente, ha la composizione accennata. Debbo aggiungere ora

(1) Vedi anche I. H. van't Hoff: Dix années dans l'histoire d'une théorie. Rotterdam 1887. p. 57.

(2) Transunti. Settembre 1885.

che in alcune condizioni, le quali non sono riuscito ancora a stabilire con sicurezza, si ottiene insieme al precipitato fioccoso, leggero, un sale cristallino pesante. Esaminati colla lente i cristallini appariscono aggruppati a croce ovvero in piccoli fascetti, in modo simile a quello con cui si presenta l'acido urico. I cristallini sono di colore giallo chiaro, insolubili nell'acqua, solubili negli acidi diluiti e lasciano, per calcinazione prolungata, un residuo di 80,9 %. Probabilmente la sua composizione è rappresentata dalla formula $2(TiO_2Fl_2).3BaFl_2$, secondo la quale il residuo della calcinazione dovrebbe essere 81,3 %. Questo sale corrisponderebbe al fluossipertitanato ammonico ottaedrico.

Il fluossipertitanato baritico amorfo perde, quando venga calcinato a lungo, poco più del 20 % di peso, come, già dimostrai nella comunicazione citata, e si trasforma in una massa bianca, la quale contiene gli elementi del titanato neutro baritico ($BaO.TiO_2$). Se si scalda invece a bassa temperatura questo fluossisale perde il color giallo, si trasforma in una massa bianca, la quale però contiene ancora il fluoro. Questo fatto mi condusse a dubitare che in queste condizioni si sviluppasse solo un atomo di ossigeno dalla molecola del sale, e l' esperienza ha pienamente confermato il dubbio.

Trattandosi di una scomposizione che ha, come vedremo, una certa importanza, ho cercato di farla nelle condizioni migliori, operando in modo che si potesse tener conto della sostanza gassosa che si svolge e del residuo solido che rimane a tale scopo, e per impedire che il vapore acquoso potesse togliere una parte del fluoro allo stato di acido floridrico, ho scomposto il fluossisale a dolce calore nel vuoto secco

L'apparecchio era così combinato. Con una pompa a mercurio, munita del serbatoio per l'acido solforico concentrato, era congiunto un tubo di vetro, che si poteva chiudere perfettamente con un buon tappo di gomma, nel cui foro era adattato un robinetto di ottone. Il fluossisale baritico ben secco veniva pesato in una lunga navicella di platino, che si introduceva poi nel tubo di vetro. Si chiudeva detto tubo col tappo di gomma, si faceva agire la pompa e, dopo raggiunto il vuoto, si abbandonava a sè l'apparecchio per qualche tempo allo scopo di constatare se teneva bene il vuoto. Dopo qualche ora si capovolgeva nel bagno a mercurio, in corrispondenza del tubo a sviluppo della pompa, una campanella di vetro graduato, ripiena di mercurio e, facendo agire di nuovo la pompa si osservava se qualche bollicina di gas si sviluppava ancora.

Riuscita negativa questa esperienza, si cominciava il riscaldamento con un piccolo bagno ad aria tubulare, che aveva per asse il tubo di vetro, in cui si trovava la navicella; da principio si riscaldava pochissimo, poi si inalzava la temperatura fino a 150-160° e si manteneva per una mezz'ora circa. Appena cominciato il riscaldamento si vedeva il mercurio abbassarsi nel manometro e, quando terminata la scomposizione, si tornava a far agire la pompa, salivano nella campanella numerose bollicine di gas. Rifatto il vuoto si sfilava il bagno di aria, si allontanava la campanella e, aprendo cautamente il robinetto, si faceva rientrare l'aria nell'apparecchio. Per maggior precauzione è bene che il robinetto termini internamente con un'appendice sottile e rivolta in basso, affinchè l'aria, rientrando, lambisca la parte inferiore del tubo di vetro e non spazzi via qualche particella di sostanza che si trova nella navicella. E a togliere ogni dubbio di proiezione durante lo sviluppo del gas, giova anche, oltre il riscaldamento graduale, che la navicella sia assai lunga e, per di più, ricoperta con una lamina di platino che si adatti bene ai suoi orli. Assicurati così che per proiezione non ha potuto aver luogo alcuna perdita di sostanza, dovremo attribuire la diminuzione di peso allo sviluppo del gas; e siccome possiamo misurare anche questo colla massima esattezza, si vede come l'esperienza non possa non riescire decisiva.

Prima di passare alla parte quantitativa è da dirsi che il residuo della scomposizione è bianco o appena grigio, e che la sostanza gassosa mantiene, anzi ravviva, la combustione e viene assorbita dall'acido pirogallico in soluzione alcalina e dal fosforo. Si tratta dunque di ossigeno e il saggio col fosforo esclude che vi possano essere mescolate quantità sensibili di acido fluoridrico.

Nelle tre esperienze, di cui riporto qui i risultati ho sempre determinato il peso del residuo; col gas ricavato da due di esse ho eseguito dei saggi qùalitativi ed ho misurato soltanto quello ricavato dalla terza.

I. Gr. 0,6555 di fluossipertitanato baritico dettero gr. 0,6171 di residuo.

II. Gr. 0,9978 di fluossipertitanio baritico dettero gr. 0,9221

III. Gr. 0,4721 di fluossipertitanio baritico dettero gr. 0,4450 di residuo e 17,5 cc. di ossigeno a 14°,2 758 mm. di pressione:

	I	II	III	Calcolato per $TiO_2Fl_2.BaFl_2 = TiOFl_2.BaFl_2 + O$
Residuo %	94,15	94,25	94,26	94,53
Ossigeno %	—	—	4,93	5,46.

La scomposizione dunque ha luogo secondo l'equazione:

$$TiO_2Fl_2.BaFl_2—TiOFl_2.BaFl_2+O.$$

Per l'ossigeno si è avuto una quantità sensibilmente minore della calcolata, perchè il fluosale baritico durante il lavaggio e l'essiccazione si riduce inevitabilmente un poco. Questa ipotesi però non basta a spiegare perchè, se sommiamo il peso residuo lasciato e quello dell' ossigeno raccolto nell' esperienza III, troviamo che nell'insieme vi è stato la perdita di 1 %: si deve ammettere, come del resto mostrano i saggi diretti, che piccole quantità di acqua aderiscano alla sostanza primitiva, anche dopo un essiccamento prolungato. Ciò non ostante mi pare che i numeri ottenuti abbiano un valore più che sufficiente per indicare con sicurezza il senso della reazione, e tanto più si deve ritenere questo quando si pensi alle difficoltà di avere certi prodotti perfettamente conservati e di operare la scomposizione nelle condizioni ora descritte, e che mi sembrano le più adatte.

Ammessa la semplice ed elegante scissione del composto baritico nel modo suaccennato, rimane a decidersi la questione sul modo con cui sono aggruppati tra loro i diversi componenti del residuo. Abbiamo cioè dell'acido titanico e del tetrafluoruro di titanio, combinato o no col fluoruro di bario

$$2(TiOFl_4Ba)=TiO_2+TiFl_4+2BaFl_2$$

oppure un vero proprio fluossisale della forma corrispondente al limite ordinario TiX_4

$$TiOFl_2.BaFl_2\,?$$

La facile solubilità del residuo bianco negli acidi diluiti porterebbe ad escludere la prima ipotesi, non sembrando probabile che, sia pure in presenza di composti fluorurati, possa l'acido cloridrico diluito e freddo disciogliere l'acido titanico anidro. Si accorderebbe invece questa proprietà colla seconda ipotesi, poichè, generalmente, i fluosali e i fluossisali insolubili nell' acqua sono attaccati dagli acidi diluiti. Ammettendo che non si tratti di un miscuglio, avremmo così il passaggio ad una nuova serie di composti fluorurati normali del titanio

$$TiOFl_2.nA,$$

dei quali non riscontriamo analoghi finora nè per lo zirconio, nè

per il torio nè per il silicio e, in generale, per nessuno degli elementi del gruppo IV del sistema periodico, mentre invece li troviamo per il manganese e per l' uranio. Berzelius ammise l' esistenza di un ossifluoruro di titanio, (1) di cui però non dette la formola. Si formerebbe insieme all' acido fluotitanico ($TiFl_4.2HFl$) quando si trattano con acqua i cristalli di tetrafluoruro di titanio. Ritenendo che l'ossifluoruro di Berzelius avesse la formula sopra scritta, si potrebbe esprimere questa scissione coll'acqua nel modo seguente:

$$2TiFl_4+H_2O=TiFl_4.2HFl+TiOFl_2.$$

L'osservazione di Berzelius sarebbe in armonia coll'interpetrazione da noi preferita per la composizione del residuo lasciato dal fluossisale baritico, ed invita a continuare in queste ricerche allo scopo di tentare la preparazione di una nuova serie di composti, i quali, mentre rappresentano un elegante passaggio da una forma *extra limite* alla forma limite , potrebbero stabilire per il titanio delle analogie, finora ignote e forse interessanti, con altri elementi. Tornerà utile a tale scopo ristudiare l'ossifluoruro di Berzelius da un lato e dall'altro sottoporre all'azione del calore qualche fluossisale alcalino, corrispondente al composto baritico adoperato finora, colla speranza di ottenere un residuo solubile nell'acqua e meglio adatto alle ulteriori ricerche.

Nella nota citata ho detto che il fluossipertitanato baritico dà, quando lo si tratti con acido solforico diluito e freddo, un liquido giallo intanto che si separa del solfato di bario. Fino da principio ritenni che questo liquido contenesse l'acido corrispondente al composto baritico:

$$TiO_2Fl_2.2HFl_2,$$

e l'esperienze fatte ora confermano le mie previsioni.

Per preparare una soluzione pura e relativamente concentrata di questo acido si prende il fluossipertitanato baritico ben lavato ($TiO_2Fl_2.BaFl_2$) e si introduce a piccole porzioni in una capsula di platino ben raffreddata e contenente acido solforico diluito al 4-5 %. Si agita spesso con una larga spatola di platino e si rimuove ben bene la sostanza solida per impedire , il meglio possibile , che il solfato baritico formatosi, la rivesta e la protegga dall'azione ulteriore dell'acido solforico. Il liquido si va a mano a mano colorando

(1) Gmelin-Kraut, *Handb. d. Chemie.*

e il solfato baritico si depone facilmente. Si cessa di aggiungere fluossipertitanato baritico quando il liquido limpido si intorbida con l'acido solforico. Si filtra allora, impiegando un imbuto di argento e cautamente si precipita con acido solforico diluitissimo la piccola quantità di bario, dovuta alla leggera solubilità del $TiO_2Fl_2.BaFl_2$. Quando l'operazione è ben condotta il liquido non si intorbida nè coll' acido solforico, nè coi sali di bario e contiene soltanto gli elementi dell'*acido fluossipertitanico* $TiO_2Fl_2.2HFl$.

Che il titanio vi sia colla forma TiX_6 lo mostra il colore e tutte le reazioni proprie dell' ossigeno in quello stato in cui si trova nell' acqua ossigenata e, in generale, in quei composti che altrove ho chiamato *extra limiti*. Detto liquido, trattato coi carbonati alcalini produce effervescenza e dà un precipitato giallognolo di perossido di titanio. Saturato cautamente con potassa e agitato dà un precipitato cristallino di fluossipertitanato potassico ($TiO_2Fl^2.{}_2KFl$). Saturato con ammoniaca e svaporato nel vuoto dà dei cristalli poco definiti, tra i quali si trova molto probabilmente il fluossipertitanato ammonico normale ($TiO_2Fl^2.{}_2NH_4Fl$) che non avevo finora potuto altrimenti ottenere. La facile alterabilità di questi composti e la difficoltà di operare su molto materiale per la natura dei recipienti che esigono mi ha impedito, coi mezzi di cui ho disposto durante questo lavoro, di accertare la produzione del nuovo sale ammonico. Lo stesso liquido, saturato con ammoniaca e quindi addizionato di fluoruro ammonico dà un precipitato cristallino, pesante di fluossipertitanato ammonio ottraedrico ($TiO_2Fl^2.{}_3NH_4Fl$). Basterebbero questi fatti per dimostrare che il liquido in parola contiene un vero e propio acido fluorurato, corrispondente al sale baritico, da cui si è estratto con un processo generalmente in uso. Nondimeno ho creduto non inutile il determinare il rapporto fra il titanio ed il fluoro, non potendo fare altri saggi quantitativi perchè non mi è riuscito di ottenere finora l'acido fluossipertitanico inalterato in forma solida e pesabile. Per determinare questo rapporto ho preso un certo volume di liquido, l' ho diluito con molta acqua in una capsula di platino, l' ho ridotto, a leggerissimo calore, con la minima quantità possibile di anidride solforosa e quindi ho saturato con ammoniaca diluita riscaldando alquanto perchè l'acido titanico si deponesse. Alla soluzione filtrata fu aggiunto un leggero eccesso di carbonato sodico e ho riscaldato finchè non si sviluppava più ammoniaca. Ho precipitato poi il fluoro allo stato di fluoruro di calcio. Avendo pesato questo, dopo averlo convenientemente purificato, e l'acido titanico potevo per semplice calcolo ottenere il rapporto voluto:

Per gr. 0,3496 di TiO_2 si ottennero gr. 0,6721 di $CaFl_2$

	Trovato	Calcolato per $TiO_2Fl_2.2HFl$
Rapporto fra titanio e fluoro	0,640	0,631

La cifra ottenuta deve riguardarsi come abbastanza approssimativa quando si rifletta che il metodo usato per determinare il fluoro non consente una grande esattezza. La riduzione del liquido con anidride solforosa giova perchè col perossido di titanio si suole facilmente separare anche una parte del fluoro, mentre l'acido titanico precipita senza trasportare traccia di questo elemento; d'altra parte la quantità di acido solforico che si forma è così piccola, che il solfato di calcio o non precipita (giacchè si opera in presenza di molta acqua) o se precipita in minima porzione viene facilmente tolto coi lavaggi a cui si deve sottoporre il fluoruro. Non sarebbe del resto facile il trovare un riduttore, che in queste condizioni si prestasse così bene come l'anidride solforosa.

Da quanto si dice nelle note precedenti, ed in questa risulta chiarissimo, che i composti pertitanici non costituiscono dei veri e propri prodotti di addizione (nel senso che si suole attribuire comunemente a questa parola) ma una serie a sè, i cui termini hanno fra di loro le stesse relazioni che nelle serie, generalmente ammesse, hanno i termini corrispondenti. Abbiamo un perossido TiO_3 (acido pertitanico) e derivanti da questo una quantità di fluossisali, abbiamo l' acido corrispondente a qualcuno di essi: tra i fluossipertitanati della formula $TiO_2Fl^2._2HFl$ esiste lo stesso rapporto che fra i fluosilicati e l'acido fluosilicico.

Un tempo si credeva, anzi dai più si crede ancora, e tra questi anche dal Mendelejeff, che degli ossidi del tipo dell'acqua ossigenata non si dovesse tener conto per la classificazione degli elementi perchè non avevano derivati. È la prima volta che si prepara una serie intera di composti che fa eccezione a questa regola, dedotta con troppa fretta, e altrove ho mostrato come si debba in seguito alle nuove esperienze modificare la dottrina attuale sui limiti delle combinazioni.

Ho tentato di preparare collo zirconio composti analoghi a quelli già descritti per il titanio, ma non vi sono riuscito. Ricorderò che la soluzione solforica di acido titanico non svela la presenza dell'acqua ossigenata finchè il TiO_2 non sia tutto convertito in TiO_3. Per la soluzione solforica di ZrO_2 l' acqua ossigenata si manifesta anche quando venga aggiunta in tracce. Ci troviamo

quindi in presenza di un perossido che cogli acidi reagisce come il perossido di bario: lo zirconio è forse un elemento troppo basico per dare quello che ha dato il titanio.

Ricorderò così di passaggio che il Cleve credette avere ottenuto in forma solida il perossido di zirconio ZrO_3, mentre i recenti studii di Bailey (1) dimostrano che la vera formula del composto è Zr_2O_5. Precisamente come avevo trovato io per il titanio, il quale è capace di dare in soluzione il TiO_3, ma per precipitazione non fornisce che il Ti_2O_5 o qualche altro ossido superiore a questo.

Intorno ad alcuni nuovi derivati di sostituzione della benzina.

nota di M. E. G. KÖRNER e V. WENDER.

Nonostante il rapido incremento delle nostre cognizioni intorno alle così dette sostanze aromatiche, ossia ai derivati sostituiti della benzina, molti termini anche delle serie più semplici e meglio conosciute ci rimangono ancora del tutto ignoti, o insufficientemente studiati.

Se un tal fatto è di poco momento per la storia chimica di questo gruppo di composti, rende d'altra parte del tutto impossibile di stabilire delle leggi tra le proprietà fisico-chimiche e la struttura loro. E non può ancor indicarsi nemmeno approssimativamente in qual modo varian quelle col variare di questa; in quali casi esse dipendono più dalla *natura*, e in quali maggiormente dalla *posizione* dei gruppi sostituenti, quistioni che costituiscono lo scopo più elevato degli studj odierni della Chimica organica.

Presenta adunque un capitale interesse il colmare le lacune ancora esistenti, e studiare meglio quelle sostanze, sulle proprietà delle quali si possiedono finora dati insufficienti, perchè è soltanto per questa via che si può ottenere il materiale di fatti necessario alla soluzione del suindicato problema.

Per queste ragioni abbiamo preparato le sostanze più innanzi

(1) *Journ. of Chem. Soc.*, 1886.

descritte, e le abbiamo studiate comparativamente ai relativi composti isomeri già conosciuti, da noi però ripreparati e di nuovo investigati, onde, col collocarci sempre in identiche condizioni di esperimento, rendere i risultati perfettamente comparabili.

Continueremo in questo campo col preparare altre sostanze mancanti e faremo conoscere man mano i risultati avuti, corredandoli anche dello studio cristallografico, affidato a distinti cristallografi, avendo posto cura speciale per ottenere le sostanze in cristalli ben sviluppati e definiti.

(1 : 2) *Ortoiodanilina.* — $C_6H_4.I.NH_2$.

Per l' azione dei riducenti energici ordinariamente impiegati la ortoiodo-nitrobenzina, fusibile a 49°,5, si altera quasi totalmente uscendone iodio. L'impiego di un debole riducente, e fra questi l'idrossido ferroso tornò il migliore, ci permise di ridurre quasi quantitativamente, e senza eliminazione nemmeno parziale di iodio, il composto, trasformando in modo esclusivo il gruppo NO_2 in NH_2.

Abbiamo adoperato iodonitrobenzina ottenuta dalla nitrazione della iodobenzina e dalla ortonitranilina.

Conviene operare la riduzione per piccole porzioni, impiegando circa 25 grammi del nitrocomposto, 250 gr. di vetriolo di ferro, ed un non grande eccesso di ammoniaca, diluita del suo volume di acqua. Si scalda per 8-10 ore a bagnomaria, in un pallone a refrigerante ascendente. La iodanilina viene estratta con etere, quindi distillata nel vapore. Per separarla dal nitrocomposto inalterato la si scioglie in acido solforico diluito bollente, si estrae con etere la soluzione filtrata del solfato, indi la si riprecipita mediante ammoniaca o carbonato alcalino, e quindi la sostanza si ridistilla nel vapore.

Si ottengono così più dei due terzi della quantità teorica di ortoiodanilina pura.

Essa possiede un caratteristico odore disaggradevole che si avvicina a quello delle basi piridiche.

Nell'acqua si discioglie meno della paraiodanilina: pochissimo nella fredda, poco nella bollente, depositandosi pel raffreddamento in bellissimi aghi lunghi e flessibili dotati di lucentezza sericea. Gli altri solventi la disciolgono facilmente ed in gran quantità depositandola per raffreddamento o per evaporazione in aghi sottili.

Così anche l' acido acetico diluito, però se si abbandonano

per qualche tempo i cristalli aghiformi nell' acqua madre, essi si ingrossano rendendosi distinte le faccette prismatiche.

Abbandonata all'aria ed alla luce si colora dopo qualche tempo in bruno. Macchia come l'anilina il legno e la carta.

È molto più volatile dei suoi isomeri, e viene trascinata facilmente dal vapor acqueo. Fonde a 56,5° dando un liquido incoloro che si solidifica pel raffreddamento in una massa cristallina fibrosa. Scaldata bruscamente si scompone producendo vapori di iodio.

Per l'azione dell'iodio fornisce la biiodanilina di Rudolph fusibile a 96°. Ciò che conferma la costituzione 1 : 2 : 4 per questa biiodanilina.

Sali. — I sali di questa iodanilina sono più solubili nell'acqua dei corrispondenti forniti dagli isomeri.

Presentano a confronto di questi minore stabilità: non sono stabili nella soluzione, se non in presenza di un forte eccesso di acido , e d' altronde queste soluzioni col riscaldamento emanano vapori della base che vanno a condensarsi nelle parti fredde dei vasi.

Vengono scomposti dall'acqua fredda.

Il cloridrato $(B)HCl,H_2O$ (1)

che si ottiene introducendo la base in acido cloridrico (esente da cloro libero) diluito, bollente ed in eccesso, cristallizza in prismetti corti che assomigliano talora a piccoli cubi. È più solubile nell'acqua (contenente eccesso d'acido) del sale delle altre due iodanilina. Si scioglie abbastanza anche nell'alcole, affatto nell'etere.

Abbandonato all'aria comincia a perdere acqua di cristallizzazione, onde i cristalli si rendono opachi. Il sale anidro può ottenersi facendo passare una corrente di acido cloridrico nella soluzione eterea di iodanilina.

Analisi:

a) gr. 0,1604 di sale secco all'aria died. gr. 0,0620 di arg., onde 13,1 Cl %

b) gr. 0,3705 sale secco all' aria died. gr. 0,1922 di Ag Cl, onde 12,82 Cl %

(1) Nelle formule seguenti indichiamo la base $C_6H_4I.NH_2$ con (B).

c) gr. 0,2797 sale secco su H_2SO_4 died. gr. 0,1520 Ag Cl, onde 13,75 Cl %

Sale anidro	Calcolato 13,92	Trovato 13,75
Sale secco all'aria	idem. 12,98	idem. 13,1
		idem. 12,82

Il cloroplatinato è una polvere cristallina giallo arancio, che si altera molto facilmente annerendosi.

Il solfato $3(B).2H_2SO_4$.

Si prepara come il cloridrato. Aghi sericei, aggruppati in mammelloni. È anch'esso abbastanza solubile nell'acqua, la soluzione rimane facilmente soprassatura. Si scioglie maggiormente nell' alcoole, dal quale cristallizza in pagliette lucenti; insolubile nell'etere.

Analisi:

gr. 0,4172 sale asciutto su H_2SO_4 died. gr. 0,2232 di SO_4Ba, onde 22,5 di SO_4H_2 %
gr. 0,3591 sale asciutto su H_2SO_4 died. gr. 0,1947 di SO_4Ba, onde 22,8 di SO_4H_2 %

Calcolato per $3(B).2H_2SO_4$		Trovato	
H_2SO_4 %	22,9	22,5	22,8

Il nitrato si presenta sotto forma di tavolette quadrangolari appiattite, talora riunite a scaglioni. È solubile nell'acqua e nell'alcole.

Riducendo in modo identico la para e la meta-iodonitrobenzina ci siamo preparati le già note altre due iodaniline allo stato di purezza. La *paraiodanilina* così ottenuta fondeva a 63°. La *metaiodanilina* fondeva a 27°: di queste il cloridrato cristallizza in prismetti, meno solubili nell'acqua dell'orto. Hanno uno speciale interesse, specialmente per i loro rapporti cristallografici i tre derivati acetilici delle iodaniline. Di questi era noto solo il termine para, ottenuto per l'azione del cloruro d'iodio sull'acetanilide.

1 : 2. *Ortoiodacetanilide* $C_6H_4I.NHC_2H_3O$.

Si ottiene facilmente scaldando a bagno d'olio per 4-5 ore molecole uguali di o-iodanilina e di anidride acetica, in modo da mantenere il liquido in lenta ebullizione.

Si scompone l'eccesso di anidride con acqua, si lava e si purifica per cristallizzazione da alcoole con nero animale.

È poco solubile nell' acqua fredda; abbastanza nella bollente, depositandosi pel raffreddamento in aghi.

Molto solubile nell'alcool, specialmente a caldo: da questo solvente si separa per raffreddamento in prismi sottili, e per lenta evaporazione in grosse tavole esagonali.

Fonde a 109°,5-110°, in un liquido incoloro. È molto più volatile degli isomeri e sublima facilmente per lento riscaldamento. Scaldato bruscamente si compone dando vapori di iodio.

Solubilità: gr. 9,6223 di soluzione satura a 11°,6 in alcole del 95, Pc. diedero gr. 1,1760 di residuo.

Onde 100 parti di alcole 95, Pc. sciolgono a 11°,5 parti 13,92 di ortoiodacetanilide.

1 : 3 *Metaiodacetanilide*. $C_6H_3I.H.NHC_2H_3O$.

Venne ottenuta nello stesso modo del precedente. È più solubile di quest'ultima tanto nell'acqua che nell'alcole si deposita per raffreddamento delle soluzioni in aghetti brillanti, riuniti in mammelloni. Per evaporazione della soluzione alooolica si ottiene in prismi aciculari. Dal solfuro di carbonio per evaporazione si ha in lunghi aghi fini e lucenti come lana di vetro.

Fonde a 119°,5. Benchè meno volatile dell' « orto- » sublima inalterata quando si scaldi lentamente.

Solubilità: gr. 11,8780 di soluzione satura a 20°,5 in alcole del 95 p. cento diedero gr. 3,5910 di residuo.

Onde 100 parti di alcole del 95 p. cento sciolgono a 20°,5 parti 43,3 di sostanza.

1 : 4. *Paraiodacetanilide* $C_6H_2I.H_2NHC_2H_3O$.

Acetilando la paraiodanilina con anidride acetica. È assai meno solubile degli isomeri. Dall'acqua bollente cristallizza pel raffreddamento in sottili tavolette brillanti.

È abbastanza solubile nell' alcool bollente, dal quale si depo-

sita in prismi; per lenta evaporazione della soluzione satura a freddo si ottiene in grossi prismi rombici splendenti.

Fonde a 183°. Sublima anch'essa, benchè difficilmente.

Solubilità: gr. 7,4715 di soluzione in alcole del 95 Pc. satura a 20°5 diedero gr. 0,4480 di residuo.

Quindi 100 parti di alcole 95 Pc. sciolgono a 20°,5 parti 6,4 di paraiodacetanilide.

(1 : 2) *Ortobiiodobenzina* $C_6H_4I_2$.

Per ottenerla dalla ortoiodanilina abbiamo operato su piccole porzioni per volta, sciogliedo 10 gr. di iodanilina in 9 grammi di acido solforico diluito con 70 c. c. di acqua bollente. Alla soluzione del solfato raffreddata con ghiaccio agitando continuamente affinchè il sale si depositi in finissimi cristalli, venivano aggiunti 4,5 gr. di nitrito potassico sciolto in poca acqua fredda, poscia un'eccesso di soluzione di ioduro potassico in acido iodidrico d. 1.1. Abbandonato il liquido per parecchie ore alla temperatura dell'ambiente, l'olio scuro separatosi venne raccolto e distillato nel vapor d'acqua in presenza di potassa, quindi rettificato al termometro.

Si ottiene così sotto forma di un liquido leggermente colorato che raffreddato con ghiaccio si rapprende in una massa cristallina, nel seno della quale, abbandonata a temperatura mite della camera, si formano facilmente grossi prismi e tavole esagonali.

Fonde più basso degli isomeri, a 27°. Bolle a 286°,5 sotto 751,5 mm. alla temperatura di 20°,5 (1). Presenta un odore simile a quello delle altre biiodobenzine. Distilla facilmente in una corrente di vapor acqueo. Non è molto solubile nell'alcole freddo: pochissimo nell'acqua.

Delle altre due già note biiodobenzine la *para*, che cristallizza dall'alcole in tavole esagonali sottili, o in lamelle madreperlacee fonde a 129°,5 e bolle a 280-281°, sotto 757,1 mm. a 23°.

Nitroortobiioddobenzina.

Probabilmente $C_6H_2.I.I.H.NO_2$. La nuova biiodobenzina si di-

(1) Questi dati si riferiscono ad un termometro di Geissler che per l'acqua a 741,6 mm. a 19°,8, segnò 99°,7, e per la resorcina pura 276°,8 a 757 mm. e 23°. Il palloncino aveva nella tubulatura il diametro di 3 mm. e la colonna termometrica era intieramente immersa.

scioglie facilmente in acido nitrico della densità di 1,54. Diluendo il liquido, dopo pochi minuti, con acqua, si separa il nitroderivato allo stato solido. Per cristallizzazione dall' alcole si purifica senza difficoltà, risultando sotto forma di aghi o piccoli prismi di color cetrino, fusibili a 112°,5.

Per lenta evaporazione della sua soluzione alcoolica eterea, si ottiene in bellissimi prismi lucidi e trasparenti di color giallo verde.

(1 : 2) *Ortoanisidina* $C_6H_4OCH_3,NH_2$.

Già conosciuta. Venne preparato dall'ortonitroanisol.

Per il punto di ebullizione trovammo 218° sotto 755,5 mm. a 24°,6.

(1 : 3) *Metaanisidina.*

L'abbiamo ottenuta riducendo con stagno ed acido cloridrico il metanitroanisol. È un olio incoloro, di odore leggermente diverso da quello degli isomeri. È liquido ancora a — 12°. Bolle a 243°,5 sotto 755,5 mm. a 24°,6. Come le altre due anisidine si colora prontamente all'aria.

Il cloridrato, è in aghi setacei, raggruppati in sfere, molto solubile nell'acqua calda.

(1 : 4) *Paraanisidina.*

Ne abbiamo preparato una grande quantità allo stato di purezza.

Bolle a 239°,5 sotto 755 mm. a 24°,6.

Anche delle tre metossianiline abbiamo preparato i derivati acetilici allo scopo principalmente di possedere dati cristallografici

(1 : 2) *Ortoacetaniside* $C_6H_4.CCH_3,NHC_2.H_3O$.

Mantenendo per qualche ora a lenta ebullizione molecole uguali di ortoanisidina ed anidride acetica. Venne già studiata. Per lenta evaporazione della soluzione alcoolica la ottenemmo in tavole esagonali ed in grossi cristalli incolori. Fondeva a 84°.

Solubilità: gr. 2,6180 di soluzione satura a 21° in alcoole del 96 per cento diedero gr. 0,9320 di residuo.

Qindi 100 parti di alcole del 96 Pc. sciolgono a 21° parti 55,28 di acetaniside.

(1 : 3) *Metacetaniside.*

È poco solubile nell'acqua bollente: per raffreddamento cristallizza in aghetti od in pagliette.

Si scioglie moltissimo nell'alcole e la soluzione rimane facilmente soprassatura: per evaporazione del solvente si deposita in tavole appiattite od in ottaedri allungati.

Fonde a 80-81°.

Solubilità: gr. 5,4896 di soluzione satura a 20°9 in alcole del 96 Pc. diedero gr. 2,4400 di residuo.

Perciò 100 parti di alcole del 96 % sciolgono 80 parti di sostanza alla temperatura di 20°,9.

(1 : 4) *Paracetaniside.*

Si ottiene anche scaldando per alcune ore la paranisidina con acido acetico glaciale.

Tavole esagonali, o prismi appiattiti. Fonde a 127°,1.

Solubilità: gr. 6,1015 di soluzione satura a 21°,2 in alcole del 96 % fornirono gr. 0,6879 di residuo.

Dunque 100 parti di alcole del 96 % sciolgono a 21°,2 parti 12,71 di paracetaniside.

La seguente tabella contiene i principali risultati ottenuti.

	1 : 2 = Orto	1 : 3 = Meta	1 : 4 = Para
Iodaniline:			
Forma cristallina.	Sottili aghi o prismi.	Aghi piatti, pagliette.	Aghi piatti
Punto di fusione.	56.°5.	27°.	63°.
Volatilità . . .	Molto volatile.	Poco volatile.	Poco volatile.
Solubilità nell'acqua	Pochissimo solubile.	Più solubile.	Più solubile.
Sali	HCl.(B).H_2O-pris. corti, poco stabile, più solubile.	HCl(B).-prismetti, meno solubile dell'Orto.	HCl.(B).-aghi, meno solubile.
Acetiodanilidi:			
Forma cristallina.	Grosse tavole rombiche.	Prismi aciculari o aghi fini.	Grossi prismi rombici.
Punto di fusione.	109°,5-110°.	119°,5.	183°.
Volatilità . . .	Facilmente volatile.	Meno volatile.	Poco volatile.
Solubilità, alcool 95. Pc.	13,92. 0/0 a 11°,6.	43,3 0/0 a 20°,5.	6,38 0/0 a 20°,5.
Biiodobenzine:			
Forma cristallina.	Grossi prismi o tavole.	Tavole rombiche.	Pagliette o tavole esagone.
Punto di fusione.	27°.	40°,4.	129°,4.
Punto di ebullizione	286°5 a 751,6 mm. (1)	282° a 757 mm. (1)	280-281°, a 757 mm. e 23° C.
Anisidine:			
Forma cristallina.	Liquido incoloro.	Liquido incoloro.	Tavole.
Punto di fusione.	—	Liquido a — 12°.	56°.
Punto di ebullizione	218°, a 748,23 mm. e 19°,5.	243°,5 a 748 mm. 25 e 19°,5.	239°,5 a 755, mm. 5 e 24°,6.
Acetanisidi:			
Forma cristallina.	Grossi cristalli, o tavole esagone.	Tavole esagone o pseudottaedri.	Tavole allungate o prismi.
Punto di fusione.	84°.	80°,81°.	127°,1.
Solubilità, alcool 96. Pc.	55,28 0/0 a 21°.	80,0 0/0 a 20°,9.	12,71 0/0 a 21°,2.

(1) Determinato con pochissima sostanza, e perciò forse troppo basso.

Sul bromobiclorofenolo e sulla bibromobiclorobenzina;

nota del Dr. L. GARZINO (1).

Di tutti i fenoli alogenati conosciuti finora, non ve ne ha alcuno che contenga nel nucleo benzinico ad un tempo cloro e bromo eccezione fatta pel triclorobromofenolo ottenuto da Benedikt (2) per trasformazione del bromuro di triclorofenol , ma pochissimo studiato. Similmente delle benzine clorobromurate , sono note solo due monocloromonobromobenzine di Griess (3) e di Körner (4), una clorotribromobenzina, una biclorotribromobenzina ed una triclorobibromobenzina di Langer (5).

Mi propongo perciò di preparare una serie di fenoli sostituiti con alogeni di varia natura, per istudiarne il comportamento chimico ed i caratteri fisici in confronto dei cloro e bromofenoli già conosciuti; quindi per passare da essi alle clorobromobenzine corrispondenti. Fino ad ora preparai un bromobiclorofenolo ed una bibromobiclorobenzina, la descrizione dei quali corpi forma appunto oggetto della presente nota.

In lavori successivi, già in buona parte iniziati, spero di poter riescire ad avere un numero abbastanza completo di questi derivati clorobromurati. Il loro studio potrà rivelare quale sia l'influenza dell'esser presenti contemporaneamente nel nucleo benzinico il cloro ed il bromo; e potrà far vedere come se ne modificano le proprietà fisico-chimiche , quando si sostituisca il cloro al bromo e viceversa. Ad esempio, noto ora questo solo fatto che la paraclorobromobenzina $C_6H_4Br_{1)}Cl_{4)}$ di Körner fonde a 67°,4; la parabiclorobenzina di Müller fonde a 53°; la mia bibromobiclorobenzina , probabilmente $C_6H_2\underset{1}{Br}.\underset{6}{Br}.\underset{2}{Cl}.\underset{4}{Cl}$. fonde a 67-68°. Non posso fare il confronto colle tetracloro e tetrabromobenzine di costituzione corrispondente alla mia bibromobiclorobenzina , perchè non si conoscono con sicurezza.

(1) Lavoro eseguito nel Laboratorio del Prof. Guareschi della R. Università di Torino.

(2) Monatshefte f. Chem., vol. IV, p. 235.

(3) Zeits. f. Chemie, 1866, p. 201.

(4) Iahresber. d. Chemie, 1875, p. 319 e p. 326.

(5) Ann. der Chemie 215, p. 122.

Inoltre non sarà privo d'interesse il ricercare se dal derivato acetilico o propionilico del bromobiclorofenolo, si ottenga un bromocloronitrochinone.

Bromobiclorofenolo.

Preparai il metabiclorofenolo occorrentemi per la bromurazione, col metodo di Laurent (1) e di Fischer (2), impiegando fenolo purificato per distillazione sul sodio; facendo quindi arrivare una corrente di cloro secco fino ad avere nel fenolo l'aumento di peso richiesto pel bicloroderivato. Il prodotto grezzo ottenuto, leggermente colorato in roseo, venne sottoposto a distillazione frazionata, e la porzione bollente fra 210-215° venne cristallizzata dalla benzina e poi pressata, per esportare una sostanza liquida impregnante la massa cristallizzata, e che non si poteva espellere che assai difficilmente per mezzo della distillazione.

Il metabiclorofenolo così ottenuto era bianchissimo in sottili e lunghi cristalli fondente a 43° e bollente inalterato a 210,2-211,5 (non corretto), dall'odore intenso assai ed oltremodo appiccicaticcio. Ne feci una determinazione di cloro ed ottenni il seguente resultato:

Gr. 0,2718 di sostanza fornirono gr. 0,4792 di AgCl; da cui la composizione centesimale

	trovato	calcolato per $C_6H_3Cl_2.OH$
Cl	43,59	43,55

Il biclorofenolo avuto così purissimo venne sottoposto all'azione del bromo.

Porzioni di gr. 15 caduna furono addizionate di circa gr. 10 d'acido acetico glaciale, che scioglie molto facilmente il biclorofenolo. Alla soluzione acetica, raffreddata, si aggiunse in una volta la quantità di bromo calcolata per avere un monobromobiclorofenolo.

La reazione piuttosto viva svolge molto calore, per il che è conveniente, appena versato il bromo, continuare il raffreddamento. Così operando lo sviluppo di acido bromidrico non è più tanto abbondante, ma la reazione procede meglio. Dopo pochi minuti il li-

(1) Ann. der Chem. und Pharm. 23. 60.
(2) Ann. der Chem. und Pharm. Suppl. 7. 180.

quido rosso si rapprende in una massa cristallizzata che costituisce appunto il bromoderivato.

Cessato lo svolgersi di acido bromidrico, si espone la massa all'aria, triturandola in grande capsula, per allontanare la piccola parte di bromo rimasto inattivo e poi la sostanza cristallizzata e bianca si sottopone a purificazione.

Il processo migliore e più spiccio per sceverare il bromobiclorofenolo formatosi dal biclorofenolo inalterato, è di sottoporre il prodotto greggio ad abbondante lavaggio con acqua, la quale assieme all'acido acetico ed all'acido bromidrico esporta pure la massima parte di biclorofenolo, essendo questo più solubile del bromobicloro. Si asciuga quindi la sostanza e si sottopone a distillazione nel vuoto. Dopo una distillazione, il prodotto si sublima. Così si ottiene il bromobiclorofenolo purissimo ed il rendimento è circa dell'85 per cento.

All'analisi diede i seguenti risultati:

I. gr. 0,3846 di sostanza diedero 0,4255 di CO_2 e gr. 0,0564 di H_2O.

II. gr. 0,2543 di sostanza fornirono gr. 0,4992 di AgCl e AgBr e gr. 0,3657 di questi sotto l' azione di una corrente di cloro secco, subirono una perdita di gr. 0,0340.

III. gr. 0,2876 di sostanza fornirono gr. 0,5668 di AgCl e AgBr.

Da cui la seguente composizione centesimale:

	I	II	III
C =	30,1	—	—
H =	1,6	—	—
Br =	—	32,79	33,20
Cl =	—	29,88	29,45

I dati analitici della seconda analisi sono quelli forniti dall'analisi indiretta; deducendo inoltre il cloro ed il bromo dalla miscela del cloruro e del bromuro d'argento (come s'è fatto poi senz'altro nella terza analisi) si avrebbe:

Br = 33,03

Cl = 29,33

Pel bromobiclorofenolo, $C_6H_2BrCl_2OH$ si calcola la composizione centesimale:

$$C = 29,7$$
$$H = 1,23$$
$$Br = 33,05$$
$$Cl = 29,33$$

Il bromobiclorofenolo si ottiene in cristalli aghiformi, bianchi, aggruppati, quando vien cristallizzato dalla benzina, dall 'etere o dal cloroformio, nei quali solventi è solubilissimo. Si presenta in lunghi aghi prismatici ben definiti dall'acido acetico concentrato, cristalli però che perdono la loro trasparenza facendosi bianco-splendenti per la completa evaporazione del solvente.

Dall'alcool si deposita quasi sempre allo stato oleoso.

È quasi insolubile nell'acqua fredda; è volatile col vapor d'acqua. Fonde a 68°; si noti che il triclorofenolo corrispondente fonde a 67-68°.

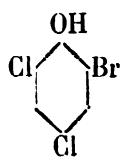
Distilla verso i 268° decomponendosi in gran parte; a pressione di 200 mm. distilla inalterata verso i 220°. Sublima assai bene a 130-140°, in aghi bianchi setacei.

In soluzione acquosa non si colora col percloruro di ferro, lievemente in azzurro in soluzione alcoolica.

Ciò che è notevole in questo bromobiclorofenolo è l' odore quasi nullo e la lieve azione caustica in confronto del biclorofenolo originario, che è di odore intenso e molestissimo e di azione veramente bruciante; causa probabilmente la quasi insolubilità di quello.

Come risulta dal netto punto di fusione, che si mantiene costante anche dopo ripetute cristallizzazioni ed in porzioni ricavate da diversi solventi; come lo dimostrano i suoi sali ed i suoi eteri più sotto descritti, per la bromurazione del biclorofenolo in soluzione acetica, si forma uno solo dei tre bromobiclorofenoli isomeri ammissibili derivanti dal metabiclorofenolo.

È assai probabile che la sua costituzione sia analoga a quella del triclorofenolo proveniente dall' ulteriore clorurazione del bicloro, che cioè abbia la costituzione indicata dal seguente schema:



Le ricerche per la conferma o la confutazione di questa formola, formano oggetto di altro lavoro già intrapreso.

Per vieppiù caratterizzare questo nuovo derivato, ho preparato il sale di NH_4, di Na, di K, di Ba e d'Ag, più due eteri, cioè il *benzoilbromobiclorofenolo* ed il *ftalilbromobiclorofenolo*.

Sale d'ammonio $C_6H_2BrCl_2.ONH_4$.

Si ha da soluzione concentrata d'ammoniaca e bromobiclorofenolo ; a seconda della diluizione della soluzione si deposita in aghi prismatici sottili e lunghi , oppure in più corti ma meglio definiti. Preparato fuori dell'azione della luce è bianco , ma non mantenuto all'oscurità si colora prontamente in violetto. All'aria perde l'NH_3 restando bromobiclorofenolo. Quantunque poco stabile, è però meno alterabile del corrispondente sale del biclorofenolo. Non contiene acqua di cristallizzazione. — Non fu analizzato.

Sale di potassio. $C_6H_2BrCl_2O.K + 2H_2O$.

L'ottenni da bromobiclorofenolo e idrato potassico. È solubilissimo nell'acqua; cristallizzando nel vuoto si può ottenere in grossi prismi romboedrici ben definiti, incolori, trasparenti.

Gr. 1,5977 di sale scaldati a 160° perdettero gr. 0,1842 di acqua, corrispondente a 11,5 per cento.

Il sale potassico cristallizzato con due molecole d'acqua richiedeva 11,3 per cento.

Una determinazione di cloro e bromo fatta sul sale privato dell'acqua di cristallizzazione diede il seguente risultato:

Gr. 0,2543 di sostanza fornirono gr. 0,4254 di AgCl+AgBr. La composizione centesimale è:

	trovato	calcolato per $C_6H_2BrCl_2O.K$
Cl =	25,0	25,3
Br =	28,1	28,5

Sale di sodio. $C_6H_2BrCl_2O.Na + H_2O$.

Si prepara dal bromobiclorofenol e idrato sodico. È ben cristallizzato in aghi lunghi sottili di color paglierino. È anch'esso solubilissimo in acqua. Cristallizza pure bene in aghetti dall'alcool.

Gr. 1,0784 di sale scaldati a 160-170° perdettero gr. 0,0706 di acqua, corrispondente a 6,54 %.

Il sale sodico cristallizzato con una molecola d'acqua richiede 6,38 d'acqua per cento.

Una determinazione del sodio sul sale seccato, trasformando in solfato, diede il resultato seguente:

Gr. 0,4927 di sostanza fornirono 0,1641 di Na_2SO_4.

Composizione centesimale:

	trovato	calcolato per $C_6H_2BrCl_2O.Na$
Na	9,57	8,71

Sale di bario. $(C_6H_2BrCl_2O)_2Ba + 2H_2O$.

Trattando bromobiclorofenolo con acqua di barite si ottengono dei cristalli bianchi sottili prismatici, riuniti a ciuffo. Questi cristalli non sono però così belli come quelli dei sali di potassio e di sodio.

Gr. 1,0268 di sostanza riscaldati verso 150-160° perdettero gr. 0,0579 di H_2O e per cento: 5,6.

Il sale di bario con due molecole di acqua contiene 5,49 di acqua per cento.

Determinato il bario sul sale seccato si ebbe:

Gr. 0,2772 di sostanza fornirono gr. 0,1046 di $BaSO_4$; la quantità per cento è:

	Trovato	Calcolato per $(C_6H_2BrCl_2O)_2Ba$
Ba	22,33	22,13

Sale d'argento.

È costituito da un precipitato giallo arancio e si ha per doppia decomposizione del sale d' ammonio col nitrato d' argento. È più stabile del corrispondente sale del biclorofenolo; infatti non si decompone per ebollizione con acqua. Non venne analizzato.

Benzoilbromobiclorofenolo. $C_6H_5.CO.C_6H_2BrCl_2O$.

Mescolai in un palloncino quantità equimolecolari di cloruro di benzoile e di bromobiclorofenolo. La reazione è più debole che

la corrispondente del biclorofenolo, ed occorre raggiungere i 70-80° prima d'aver sviluppo d'acido cloridrico. Poi aumentai man mano la temperatura fino a che ne cessava lo svolgersi. La reazione dura circa sei ore.

Per raffreddamento il benzoilderivato si rapprende in una massa cristallina, che si purifica lavandola bene con acqua, poi con liscivia di soda, quindi nuovamente con acqua e cristallizzandola infine dall'alcool a 95°, bollente.

Una determinazione di cloro diede:

Gr. 0,2816 di sostanza fornirono 0,3866 di 2AgCl+AgBr.

Da cui la composizione centesimale:

$$Cl = 20,49$$
$$Br = 23,11;$$

difatti per la formola $C_6H_2BrCl_2O.COC_6H_5$ teoricamente si calcola la seguente composizione percentuale:

$$Cl = 20,51$$
$$Br = 23,12$$

Dall' alcool concentrato si deposita in bei cristallini fondenti a 67°,5 (non corr.). È affatto scevro d' odore, mentre il benzoilbiclorofenolo, specialmente in soluzione alcoolica, ha gradevolissimo odore aromatico.

Ftalilbromobiclorofenolo. $(C_6H_2BrCl_2O)_2C_6H_4(CO)_2$.

Preparai quest'etere col semplice processo seguito pel derivato benzoilico.

Quantità molecolari di cloruro di ftalile e bromobiclorofenolo si scaldarono fino a che cessò lo sviluppo di acido cloridrico. Il liquido sciropposo si rapprese in una massa che si cristallizzò dall'alcool addizionato d'alquanta benzina.

Analizzato, diede il seguente resultato:

Gr. 0,3140 di sostanza fornirono gr. 0,4818 di AgCl e AgBr.

La composizione centesimale, sapendosi che 4AgCl+2AgBr= =940, è:

$$Cl = 23,15$$
$$Br = 26,20$$

Teoricamente la formola $(C_6H_2BrCl_2O)_2C_6H_4(CO)_2$ richiede per $^0/_0$:

$$Cl = 23,12$$
$$Br = 26,05$$

Il ftalilbromobiclorofenol si presenta in cristallini minuti romboedrici bianchi se si deposita dall'alcool e benzina; è assai poco solubile in alcool puro, anche concentrato.

Non ha odore. Fonde a 216-217°.

Su questo derivato tenterò in seguito l' azione della fenilidrazina.

Bibromobiclorobenzina.

Ottengo questo composto per l'azione del pentabromuro di fosforo sul bromobiclorofenolo, operando nel modo seguente: si mescolano 20 gr. di bromobiclorofenolo con 45 gr. di perbromuro di fosforo in una stortina scaldata a bagno d'olio; verso i 50° comincia la reazione con sviluppo di bromo e di acido bromidrico. S'inalza lentamente la temperatura fino verso i 200°; allora, essendo quasi cessato l'acido bromidrico, si distilla il prodotto nella stortina stessa raccogliendo da 200° a 250° circa.

Il prodotto distillato, leggermente colorato in rosso , fu scaldato con potassa al 25 $^0/_0$, disseccato e sciolto in benzina.

Per purificarlo l'ho ricristallizzato varie volte dall'etere di petrolio (30-80°) affine di separarlo da un prodotto insolubile in questo, fusibile a 190°,5-192°.

Il composto proveniente dall'azione del perbromuro di fosforo sul bromobiclorofenol diede all'analisi i seguenti resultati:

I. gr. 0,2349 di sostanza fornirono 0,5083 di AgCl+AgBr.

II. gr. 0,3810 di sostanza fornirono 0,0391 di H_2O e gr. 0,3371 di CO_2.

III. gr. 0,3165 di sostanza fornirono 0,0271 di H_2O e gr. 0,3165 di CO_2.

Da cui la composizione centesimale seguente:

	I	II	III
C =	—	24,1	24,08
H =	—	1,1	0,95
Br =	52,19	—	—
Cl =	23,1	—	—

Nell'analisi I il cloro ed il bromo fu trovato, sapendosi che

$$2AgBr + 2AgCl = 663.$$

Per una bibromobiclorobenzina, $C_6H_2Br_2Cl_2$, si calcola teoricamente la seguente composizione centesimale:

C	=	23,60
H	=	0,6
Br	=	52,45
Cl	=	23,2.

Questa bibromobiclorobenzina si ottiene in cristalli fini setacei dall'etere, dagli eteri di petrolio o dalla benzina in cui è solubilissima. Dall' alcool concentrato si deposita in sottili e brevi aghi aggruppati a ciuffo. Sublima assai bene in aghi lunghi, sottili, splendenti. Ha lieve odore aromatico. Fonde a 67-68°;

Del prodotto fusibile a 190°,5-192°. di cui ho sempre osservato la formazione nelle diverse preparazioni della bibromobiclorobenzina, che ho fatto, se ne ottiene una piccola quantità. È poco solubile nell'etere etilico e negli eteri di petrolio: cristallizza dalla benzina in piccoli aghi. Contiene cloro e bromo, ma non l'ho ancora ottenuto in quantità sufficiente per un completo esame, che però mi riserbo di fare in seguito.

Dei prodotti finora preparati e di quelli che otterrò, sarà fatto anche lo studio cristallografico.

Ricerche sulle basi che si trovano fra i prodotti della putrefazione.

nota di I. GUARESCHI.

Può nascere il dubbio che le ptomaine estratte mediante gli acidi e poi col cloroformio dal liquido alcalino, possano o prodursi per l'azione dell'acido minerale (solforico), come ad esempio, impiegando il metodo Dragendorff, oppure che si formino delle specie di carbilamine per l'azione del cloroformio sul liquido alcalino in presenza di sostanze azotate.

Perciò non credo privo di interesse descrivere alcune esperienze che ho fatto per eliminare questi dubbi.

Ho estratto da fibrina putrefatta, ed analizzato, la ptomaina $C_{10}H_{13}N$ alcalinizzando con barite *a freddo* la materia putrefatta, ed estraendo poi di confronto con etere e con cloroformio.

I risultati ottenuti furono soddisfacentissimi.

Della fibrina di bue, ben lavata, fu lasciata a sè per 8 a 9 mesi in vaso imperfettamente chiuso e ad una temperatura che oscillò da 0° a 30° circa. La massa era trasformata in un liquido rosso-sangue, trasparente, con poca materia in sospensione. Tutto il liquido, circa 30 litri, fu agitato con latte di barite *a freddo* e sino a reazione alcalina persistente. Si filtrò ed il residuo rimasto sul filtro fu lavato con acqua, poi gettato via; il liquido filtrato limpido, era rosso-scuro,

Come saggio preliminare trattai pochi litri di liquido con cloroformio. Dopo purificazione, ottenni una base oleosa che fornì un cloroplatinato microcristallino, roseo, che non si altera a 100-110° e che analizzato diede:

I. Gr. 0,2623 di sostanza fornirono gr. 0,312 di CO_2 e gr. 0,0985 di H_2O.

II. Gr. 0,1395 di sostanza fornirono gr. 0,0386 di platino.

Da cui:

	I	II
C =	32,44	—
H =	4,19	---
Pt=	—	27,67

In seguito a questo primo risultato trattai con cloroformio, e sempre a freddo come in altre ricerche, circa la metà del liquido alcalino.

1. *Estratto cloroformico.* Il cloroformio filtrato era limpido e giallognolo. Distillato a bagno maria sviluppò molta ammoniaca e forse trimetilamina. Non esaminai i vapori alcalini passati col cloroformio. Il liquido concentrato depose una bella materia cristallizzata in lamelle e che ora segno con (A). Il liquido filtrato fu evaporato a bagno maria. Il residuo era assai alcalino, fu acidulato con acido tartarico ed esaurito con etere. Durante il 2° trattamento etereo, dopo circa 10 ore, osservai al fondo del vaso delle croste cristalline, quasi bianche, che furono separate per filtrazione e lavate con poca acqua. Segno questo prodotto con (X). Dopo altri

tre trattamenti eterei ed alcalinizzato il liquido con potassa, si separarono delle gocciole oleose che furono estratte con etere.

Il liquido ottenuto è di odore sgradevole che ricorda quello delle basi piridiche, ha reazione fortemente alcalina, si scioglie poco nell'acqua, e neutralizzata la soluzione con acido cloridrico fornisce tutte le reazioni coi reattivi degli alcaloidi, identiche a quelle della base estratta dalla fibrina putrefatta previo trattamento cogli acidi, cioè:

1. *Cloruro d'oro*: precipitato giallo, cristallino, poi riduzione di oro metallico.
2. *Cloruro platinico:* precipitato color carne, cristallino.
3. *Reattivo di Mayer*: precipitato biancastro.
4. *Acido picrico:* precipitato a forma di cavol fiore.
5. *Cloruro mercurico:* precipitato bianco.
6. *Tannino*: precipitato biancastro.
6. *Acido fosfomolibdico:* precipitato giallo solubile nell'ammoniaca, ma difficilmente e senza colorarsi in bleu che comparisce solamente quando la soluzione ha luogo più ore dopo la formazione del precipitato.
8. *Bicromato potassico*: precipitato giallo cristallino.
9. *Acido fosfotunstico*: precipitato bianco giallastro.
10. *Joduro di potassio jodurato:* precipitato bruno Kermes.
11. *Acido jodidrico jodurato:* come il precedente.
12. *Ferricianuro potassico:* precipitato azurrastro che col percloruro di ferro dà immediatamente il bleu di Prussia.

Una parte di questo liquido alcalino trattai con bromo, nella speranza di avere un prodotto cristallino di addizione.

Sciolta la base nel cloroformio, si tratta a poco a poco con bromo; questo è prontamente assorbito senza quasi sviluppo di acido bromidrico, e depositasi una sostanza di aspetto cristallino. Si continua l'azione del bromo sino a che non se ne assorbe più. Il precipitato raccolto e lavato, contiene bromo ed è colorato. Sciolto in acqua acidulata precipita con potassa in fiocchi biancastri, che si resinificano. Questo prodotto bromurato di addizione non fu ottenuto in istato di purezza per l' analisi, e non me ne occupai di più.

2.° 3.° e 4.° *Estratto cloroformico.* Una parte del prodotto alcalino estratto col cloroformio fu sottoposto all'azione del calore. Si decompone con sviluppo di ammoniaca e producesi un liquido alcalino oleoso, alquanto colorato, bollente a temperatura non costante. Una porzione del distillato bollente verso 200°, e che non solidifica a — 16°, poco solubile nell'acqua, con odore di basi pi-

ridiniche, fu neutralizzato con acido cloridrico, poi precipitato con cloruro di platino. Il *cloroplatinato* è di un giallo rossastro, microcristallino e che non si altera a 100°. È insolubile nell'acqua, alcol ed etere.

All'analisi diede:

I. Gr. 0,1567 di sostanza fornirono gr. 0,0459 di platino.

II. Gr. 0,2473 fornirono gr. 0,2757 di CO_2 e gr. 0,1019 di H_2O. Cioè:

C	=	30,40
H	=	4,37
Pt	=	29,30

Numeri intermedi fra quelli corrispondenti al cloroplatinato di *collidina* (o meglio dell'*idrocollidina* di Gautier) e di *parvolina*, pei quali si calcola:

		$(C_8H_{11}NHCl)_2PtCl_4$	$(C_9H_{13}N.HCl)_2PtCl_4$
C	=	29,52	31,75
H	=	3,70	4,10
Pt	=	29,89	28,32

Una porzione bollente a 220-230° non solidifica anch'essa a − 16°; ha reazione alcalina e neutralizzata con acido cloridrico fornisce un cloroplatinato simile al precedente, che non fu analizzato.

5. *Estratto cloroformico.* Da questo ebbi un cloroplatinato con tutti i caratteri dei precedenti, e che analizzato diede:

I. Gr. 0,1805 di sostanza secca fornirono gr. 0,2201 di CO_2 e 0,0644 di H_2O.

II. Gr. 0,1792 di sostanza diedero 8 c.c. di N a 15° e 753 mm.

Da cui:

		I	II
C	=	33,26	—
H	=	3,96	--
N	=	—	5,20

6. *Estratto cloroformico.* Anche questo cloroplatino, analizzato diede gli stessi risultati:

I Gr. 0,0934 diedero gr, 0,1167 di CO_2 e gr. 0,0375 di H_2O.

La combustione fu fatta col cromato di piombo e con tutte le cautele possibili in vista anche della piccola quantità di sostanza.

II. Gr. 0,1367 di sostanza fornirono gr. 0,0367 di platino.

		I	II
C	=	34,07	—
H	=	4,43	—
Pt	=	—	26,18

Trattamento con etere. Metà della fibrina putrefatta e trattata con latte di barite, come fu detto più sopra, fu estratta direttamente con etere invece del cloroformio. In un saggio su piccola quantità ottenni un cloropatinato, che diede:

Gr. 0,1513 di sostanza, fornirono gr. 0,0415 di platino.

Cioè:

$$Pt\ \%\quad 27,43.$$

Tutta la massa fu estratta con etere ed il prodotto della distillazione dell'etere a bagno maria, fu come al solito trattato con acido tartarico, estratto nuovamente con etere, poi alcalinizzato con potassa e di nuovo estratto con etere.

Dal 1° *estratto etereo* ottenni un cloroplatinato che seccato a 100° diede all'analisi i risultati seguenti:

I. Gr. 0,1580 di sostanza, fornirono gr. 0,0430 di Pt.

II. Gr. 0,2141 fornirono gr. 0,2592 di CO_2 e gr. 0,0838 di H_2O.

Quindi:

C	=	33,10
H	=	4,34
Pt	=	27,22

Dal 2° e 3° estratto etereo ebbi un cloroplatinato perfettamente identico col precedente.

La porzione di fibrina putrefatta e alcalinizzata con barite *estratta tre volte* con etere, fu ancora estratta con cloroformio. Distillato il cloroformio e separato un poco dal prodotto (A) cristallizzato, accennato più sopra, ottenni un residuo alcalino che dopo purificazione mi fornì un cloroplatinato simile affatto ai precedenti e che all'analisi mi diede.

Gr, 0,1923 di sostanza fornirono gr. 0,2377 di CO_2 e gr. 0,9707 di H_2O.

Da cui:

$$C = 33,71$$
$$H = 4,08$$

Riassumo le analisi fatte, nel quadro seguente :

	Estratti cloroformici			estratti eterei		estratti cloroformici
	I	V	VI	I	II	
C =	32,44	33,26	34,07	—	33,10	33,71
H =	4,21	3,96	4,43	—	4,34	4,08
N =	—	5,20	—	—	—	—
Pt =	27,67	—	26,18	27,43	27,22	—

Calcolando per $(C_{10}H_{13}N.HCl)_2PtCl_4$ si trova :

$$C = 34,10$$
$$H = 3,98$$
$$N = 4,00$$
$$Pt = 27,64$$

Questi risultati concordano con quelli ottenuti estraendo le ptomaine dalla fibrina putrefatta previo trattamento cogli acidi. Delle basi $C_{10}H_{13}N$ oltre la *tetraidrometilchinolina* di Jackson o *tetraidrochinaldina* si ha la *kairolina* o *metiltetraidrochinolina* (1), il cui cloroplatinato è un precipitato cristallino *rosso-mattone*.

Fra i prodotti di condensazione del pirrol coll'acetone Dennstedt e Zimmermann (*Berihte* XX, p. 2457) , trovarono una base $C_{10}H_{13}N$ bollente a 275-285°.

Una base che ha la composizione e le proprietà di quella da me estratta, come pure le altre ptomaine di Selmi, Gautier e Brieger, non può essere confusa con la neurina o la colina e basi simili.

Come si vede tutti i cloroplatinati della base estretta col cloroformio, coll'etere e di nuovo col cloroformio hanno la stessa composizione.

L'aver ottenuto dal liquido putrefatto e trattato con barite e poi con etere un cloroplatinato identico a quello ottenuto per estra-

(1) Hoffmann e Königs. *Ber.* XVI, p. 732.

zione col cloroformio, dimostra che questa ptomaina non si produce per l' azione del cloroformio e degli alcali sui composti albuminoidi o ammoniacali. Brieger (1) fece osservare, che trattando i liquidi alcalini con cloroformio in presenza di combinazioni ammoniacali potrebbero prodursi delle *carbilamine*. Le mie esperienze surriferite distruggono questa objezione. Tanto più che in precedenti ricerche fatte col professor Mosso sulle materie cerebrali non si era operato l' estrazione con cloroformio, ma bensì con etere, impiegando il metodo Stass-Otto, e che in successive ricerche sulle ptomaine da fibrina putrefatta l'estrazione si fece sempre *a freddo* e mai a caldo.

In seguito a queste ricerche, credo utile far cenno d'una sostanza nella quale mi sono incontrato durante questo lavoro.

La sostanza (A) separata dal cloroformio, come fu detto più sopra, è cristallizzata in belle lamine brillanti, che si sciolgono nell'acqua e nell'alcool, dai quali solventi cristallizza bene. Fonde, allo stato greggio, a 247-250° e dopo cristallizzazione dall' alcool fonde a 248-250°, poi si solidifica in massa cristallina. Si scioglie pochissimo nel cloroformio. Quando è grezza ha l'odore dello scatol, ma purificata non l'ha più. Non contiene cloro nè solfo.

La soluzione acquosa è neutra o lievemente acida e dà tutte le reazioni generali degli alcaloidi. Dall' acqua cristallizza in aghi sottili. La soluzione lievemente acidulata dà:

1. col *cloruro platinico*: precipitato simile a quello ottenuto dalla ptomaina suddescritta, ed é costituito da piccoli cristalli a rosetta;
2. col *cloruro d'oro*: precipita con riduzione;
3. coll'*acido fosfomolibdico*: precipitato giallo che si riduce;
4. coll'*acido fosfotunstico:* precipitato bianco, lieve;
5. col *tannino*: precipitato lieve;
6. coll'*acido picrico:* dà un bel precipitato giallo-ranciato, costituito da bei cristalli disposti a foglie di felci;
7. col *joduro di potassio jodurato:* precipitato bruno kermes;
8. col reattivo Mayer: precipitato bianco;
9. col reattivo Marmé: lieve precipitato;
10. col *cloruro mercurico:* lieve precipitato.

Il prodotto grezzo, ben lavato col cloroformio, dà intensamente il bleu di Prussia col ferricianuro e cloruro ferrico. Ma non ho provato col prodotto ricristallizzato dall'alcol.

(1) L. Brieger. *Microbes, ptomaines et maladies;* 1886, p. 66.

Col nitrato d'argento precipita incompletamente in fiocchi bianchi. Verso 200° imbrunisce un poco, poi fonde a 248-250° e verso 280-290° sviluppa bollicine gasose; a temperatura più alta manda vapori irritanti bianchi, che non sono acidi, ma appena alcalini e lascia un residuo carbonoso. Scaldato con calce sviluppa vapori alcalini e dà un liquido che col cloruro d'oro, coll' acido picrico e coll'acido molibdico si comporta esattamente come il composto primitivo.

Il prodotto ben cristallizzato dall'alcool e secco a 100-110° diede all'analisi i risultati seguenti:

I. Gr. 0,1314 di sostanza diedero gr. 0,2917 di CO_2 e gr. 0,0825 di H_2O.

II. Gr. 0,1431 di sostanza fornirono c.c. 12,8 di N a 16° e 746 mm.

Da cui :

C = 60,51
H = 6,98
N = 10,18

In una seconda preparazione ottenni una piccola quantità di prodotto identico , ma più bruno e che ricristallizzato dall' alcool era bianco e fondeva a 247-248°, e diede :

Gr. 0,1007 di sostanza fornirono gr. 0,2244 di CO_2 e gr. 0,0670 di H_2O.

Cioè:

C = 60,77
H = 7,33

In una terza preparazione , cioè dal 3° trattamento cloroformico ottenni altra piccola quantità di sostanza fusibile a 248-250°, bianchissima che si comportava in tutto come le precedenti e che all'analisi diede :

I. Gr. 0,2615 di sostanza seccata a 100-110° perdettero solamente gr. 0,0005.

II. Gr. 0,1341 di sostanza fornirono cc. 13 di N a 22° e 745 mm.

III. Gr. 0,1072 fornirono gr. 0,231 di CO_2 e gr. 0,075 di H_2O.

Cioè :

$$C = 58,80$$
$$H = 7,70$$
$$N = 10,48$$

In una quarta preparazione ebbi altra piccola porzione di sostanza in tutto simile alla precedente, che non ho potuto purificare bene e che diede :

Gr. 0,1524 di sostanza secca a 110° fornirono gr. 0,3470 di CO_2 e gr. 0,0950 di H_2O.

Cioè :

$$C = 61,70$$
$$H = 6,90$$

Non tenendo molto conto delle due ultime analisi perchè fatte su prodotto forse non ancora puro, i risultati precedenti condurrebbero al rapporto atomico $C_{14}H_{20}N_2O_4$, pel quale si calcola (1):

$$C = 60,00$$
$$H = 7,00$$
$$N = 10,00$$

(1) Volendo preparare il cloroplatinato di questa sostanza ed analizzarlo, ho sciolto un poco di sostanza pura nell' acqua acidulata con acido cloridrico e trattai la soluzione con cloruro platinico; il precipitato aveva l'aspetto di quello ottenuto colla ptomaina $C_{10}H_{13}N$; fu lavato con acqua, alcol ed etere. Era un precipitato costituito da minutissimi cristalli a rosetta, che seccato a 100° diede i risultati seguenti:

I. Gr. 0,1818 di sostanza fornirono gr. 0,2210 di CO_2 e gr. 0,0725 di H_2O.

II. Gr. 0,1183 diedero gr. 0,0315 di platino.

Ed in una seconda preparazione:

III. Gr. 0,1618 di sostanza fornirono gr. 0,0133 di platino.

IV. Gr. 0,2431 diedero 0,2844 di AgCl.

Da cui :

	I.	II.	III.	IV.
C =	33,16	—	—	—
H =	4,43	—	—	—
Pt=	—	26,70	26,80	—
Cl=	—	—	—	29,00

Compasizione che corrisponde a quella del cloroplatino

$$(C_{10}H_{13}N.HCl)_2PtCl_4.$$

Ed è singolare che l'analisi del prodotto primo e quelle del cloroplati-

Schützenberger (*Annal de Chim. et de Phys.* (5) , T. XVI , p. 346) esaminando i prodotti ottenuti per l'azione della barite su 10 chilogr. di albumina , ottenne una sostanza (denominata *tiroleucina*) per la quale trovò:

C =	58,2	a	59,50
H =	7,8	»	8,18
N =	9,8	»	10,00

composizione che s' avvicina a quella della mia sostanza. La tiroleucina però fonde a 240° e distillata dà una base che ha la composizione della collidina. È però poco probabile che un composto $C_7H_{11}NO_2$, formola data da Schützenberger alla sua tiroleucina, possa fornire per azione del calore a 250-280° collidina. È più probabile che la tiroleucina di Schützenberger sia anch'essa un composto in C_{14}; e resta il dubbio se sia o no identica col composto da me ottenuto.

Intanto farò osservare che il composto da me trovato nella fibrina putrefatta sta in quanto alla composizione chimica, in istretto rapporto colla *tetanina e tifotoxina* di Brieger.

$C_{14}H_{20}N_2O_4$
$C_7H_{17}NO_2$ tifotoxina
$C_{13}H_{30}N_2O_4$ tetanina.

Se pel mio composto si ammette la formola più semplice , $C_7H_{11}NO_2$ differisce allora per 6 atomi di idrogeno in meno dalla tifotoxina.

Ricorderò inoltre che E. e H. Salkowsky ottennero dalla carne putrefatta insieme ad un composto $C_5H_{11}NO_2$ un altro corpo il cui

---

nato farebbero dubitare che avesse luogo la decomposizione seguente:

$$C_{14}H_{20}N_2O_4 = C_{10}H_{13}N + \underset{\text{ac: aspartico}}{C_4H_7NO_4}$$

Non voglio fare nessuna supposizione e meno discutere sulla natura della sostanza $C_{14}H_{20}N_2O_4$, se sia piuttosto un derivato d' un acido carbopiridinico (come ad esempio, un acido tetraidrodimetildipiridildicarbonico), oppure un composto d'acido aspartico, perchè la mancanza di materiale mi impedisce di farne uno studio completo. Non ho voluto altro che ricordare il fatto, il quale potrà ricevere spiegazione ed avere forse importanza nello studio futuro delle ptomaine e delle altre sostanze che si producono nella putrefazione.

cloroplatinato (segnato con ? nel Beilstein *Hand. de org. Chem.* pag. 915) e $(C_7H_{15}NO_2.HCl)_2PtCl_4$ (*Berichte* XVI, p, 1191 e 1798).

Conclusioni.—Dalle precedenti ricerche resta dimostrato:

1. Che la ptomaina da me ottenuta ed analizzata, ed estratta senza il trattamento con acidi, preesiste formata nei prodotti della putrefazione; e non si produce durante il trattamento cogli acidi, come poteva dubitarsi dopo essere stato dimostrato che durante il trattamento delle materie animali fresce cogli acidi si producono delle ptomaine, come ad esempio seguendo il metodo Dragendorff.

2. Che la ptomaina $C_{10}H_{13}N$ si ottiene tanto estraendo la fibrina putrefatta col cloroformio quanto coll'etere, e quindi resta escluso il dubbio che in queste condizioni si producono delle carbilamine, come poteva supporsi dopo le osservazioni di Brieger.

3. Insieme alla ptomaina $C_{10}H_{13}N$ nell' estratto cloroformico trovasi un composto $C_{14}H_{20}N_2O_4$ che sembra un amidoacido e sulla natura del quale non posso ora decidere.

Le interessantissime ricerche del Gautier e del Brieger pubblicate in questi ultimi anni mi hanno spinto a pubblicare queste osservazioni. Lo studio delle ptomaine intraprese da Francesco Selmi ha oggi raggiunto tale importanza ed estensione che si può riguardare come una branca speciale della chimica biologica.

Ptomaine fino ad ora analizzate (dal 1881 al 1886)

Formola	Nome	Scopritori	Origine	Azione fisiologica
$C_5H_{11}N$	Tetanotoxina	Brigier	Nel tetano	Tetanizzante
$C_5H_{14}N_2$	Neuridina	»	Cadaveri umani	Non velenosa
$C_5H_{14}N_2$	Cadaverina	»	Idem	Idem
$C_5H_{16}N_2$	Saprina	«	Carni putrefatte	Idem
$C_4H_{12}N_2$	Putrescina	»	Idem	—
?	Mideleina	»	Idem	—
$C_8H_{11}N$	Collidina	Nencki	Gelatina putrefatta	—
$C_8H_{13}N$	Idrocollidina	Gautier e Étard	Carni putrefatte	Veleno convulsivante
$C_9H_{13}N$	Parvolina	Idem	Pesci putrefatte	—
$C_{10}H_{13}N$	—	Guarcsci e Mosso	Fibrina putrefatta	Veleno simile curaro
$C_{17}H_{38}N_4$	—	Gautier	Carni putrefatte	—
$C_5H_{15}NO_2$	Colina	Brieger	Idem	Poco vel. } simili al curare
$C_5H_{13}NO$	Neurina	»	Idem	Poco vel. } simili al curare
$C_5H_{15}NO_3$	Muscarina	»	Pesci putsefatti	Assai velenosa
$C_5H_{17}NO_2$	Gadinina	»	Idem	Non velenosa
$C_5H_{11}NO_2$	—	Salkowsky	Carne putrefatta	Non venefica
$C_7H_{15}NO_2$ (?)	—	Idem	Idem	—
$C_7H_{18}N_2O_6$	—	Pouchet	Carni putefatte	Velenosa
$C_5H_{12}N_2O_4$	—	»	Idem	Idem
$C_6H_{15}NO_2$	Mitolotoxina	Brieger	Mytilus edulis	Venefica
$C_6H_{13}NO_2$	Midatoxina	»	Cadaveri putrefatti	Simile al curaro
$C_6H_{11}NO_2$	Midina	»	Idem	—
$C_5H_{11}NO_2$	Betaina	»	Pesci putrefatti	—
$C_7H_{17}NO_2$	Tifotoxina	»	Nel tifo	Venefica
$C_{13}H_{30}N_2O_4$	Tetanina	»	Nel tetano	Assai venefica
$C_{14}H_{20}N_2O_4$	—	Guareschi	Fibrina putrefatta	—
—	Spasmotoxina	Brieger	Nel tetano	Assai venefica
—	Sirotoxicon	Vaughan	Nel formaggio	Vonefica

Ho raccolto nel quadro a p. 248 tutte le ptomaine scoperte ed analizzate dal 1881 sino ad ora. Tra queste ho messo la colina e la neurina, conosciute già da lungo tempo e che spesso si trovano insieme alle ptomaine.

Molte ed importanti considerazioni si potrebbero fare sulle relszioni tra la composizione dcile varie ptomaine e sulla loro classificazione, ed esempio, in ptomaine appartenenti : 1° alle amine ed ammoni grassi; 2° alle basi piridiche; 3° alle basi chinoleiche; 4° agli acidi amidati, ecc.; ma troppo poco si conosce ancora sulla costituzione chimica di queste basi.

Torino, R. Università. Laboratcrio di Chimica Farmaceutica e Tossicologica. Luglio 1887.

AVVISO DI CONCORSO

L'Accademia delle Scienze Fisiche e Matematiche di Napoli conferirà un premio di lire cinquecento all' Autore Italiano della migliore memoria di Chimica.

CONDIZIONI

1.ª Le memorie dovranno essere presentate al Segretario dell'Accademia non più tardi del mese di Marzo 1888 corredate con i saggi delle sostanze descritte.

2.ª Esse non debbono portare il nome dell'Autore, e debbono essere distinte con un motto il quale dovrà trovarsi ripetuto sopra una scheda suggellata che conterrà il nome dell'Autore.

3.ª La memoria premiata sarà pubblicata negli Atti per intero o per sunto, e l'autore ne avrà cento copie.

4.ª Tutte le memorie inviate pel concorso si conserveranno nell'Archivio dell'Accademia, e soltanto si permetterà di estrarne copia a coloro che le hanno presentate.

Napoli, gennaro 1887.

ANNO XVII, 1887. **FASCICOLO IX e X.**

GAZZETTA CHIMICA

ITALIANA

INDICE

Per cause imputabili esclusivamente alla Tipografia abbiamo dovuto ritardare la pubblicazione della *Gazzetta Chimica*; assicuriamo però gli abbonati che presto ci metteremo al corrente.

PALERMO

UFF. TIPOGRAFICO DI MICHELE AMENTA

Via V. Emm. Palazzo Colonna, N. 431

1887

Pubblicato il 7 aprile 1888

Analisi dell'acqua ferruginosa di Raffanelo di proprietà del Comune di Canale Monterano, Provincia di Roma;

del Prof. FRANCESCO MANCINI.

Quest' acqua sorge in mezzo a delle roccie calcaree compatte con molti cristalli di calcite. La sua portata attuale è di circa 3000 litri al giorno, ma con dei lavori potrà venire aumentata.

Essa viene molto usata a Canale, e nei paesi limitrofi, e diede buoni risultati, specialmente nelle idropi croniche, nelle quali altri rimedi non furono giovevoli, non che in altre malattie specialmente nelle rachitidi.

La sua densità a $+15^\circ$ è 0,9745.

È incolora e limpida come l'acqua destillata.

Ha un sapore piccante, con gusto ferruginoso.

È debolmente acida, anche conservata per qualche tempo all'aria aperta, acidità che perde coll'ebullizione, lasciando depositare un sedimento bianco che all'aria ingiallisce.

Il ferro in essa contenuto è allo stato ferroso, non contiene traccia di sali ferrici, anche mantenuta alcun tempo all'aria.

La quantità di anidride carbonica (CO_2) per litro è di c.c. 436. Contiene inoltre dell'ossigeno e dell'azoto, nelle proporzioni dell'aria sciolta nell'acqua.

Il ferro allo stato di bicarbonato è uguale a gr. 0,0220 per litro.

Evaporata dà per litro.

Residuo secco a $+110^\circ$ gr. 1,0915.

Idem. a $+180^\circ$ gr. 1,0685.

Tale ultimo residuo calcinato, e poi restituitagli l' anidride carbonica, restò gr. 1,0670, per cui le materie volatili sopra 180° sono per litro gr. 0,0015.

Non contiene ne nitriti, ne nitrati.

Composizione chimica del residuo seccato a $+110^\circ$ sopra un litro d'acqua.

Anidride carbonica		(CO_2)	gr.	0,4240
»	silicica	(SiO_2)	»	0,0279
Acido	solforico	(SO_4H_2)	»	0,0820
Id.	fosforico	(PO_4H_3)	»	0,0014
Cloro		(Cl)	»	0,0053
Iodio				traccie
Ossido di ferro		(FeO)	»	0,0089
» »	calcio	(CaO)	»	0,3343
» »	magnesio	(MgO)	»	0,0148
» »	alluminio	(Al_2O_3)	»	0,1350
» »	potassio	(K_2O)	»	0,0369
» »	sodio	(Na_2O)	»	0,0100
Perdita			»	0,0110

Quest' acqua pel suo contenuto di bicarbonato di ferro, non è molto ricca, ed abbonda invece di bicarbonato di calcio, e d'allumina.

Abbiamo però in Italia altre acque che contengono poco bicarbonato di ferro, e che sono però utilizzate. Tali sono: quella di Rapolano nella Provincia di Siena, che ne contiene solo gr. 0,0210 per litro. Abbiamo l'acqua della Pietra Provincia di Siena che contiene bensì gr. 0,210 di bicarbonato ferroso, ma contiene anche gr. 1,463 di carbonato calcico, eppure si usa esternamente ed internamente nelle dispepsie, nelle ostruzioni addominali, nelle leucoree etc. Abbiamo le acque di Cimiano, in Provincia di Siena che ne contengono 0,048, quella di Valgrande che contiene FeO gr. 0,00069. L' acquarossa nel Canton Ticino, che come bicarbonato di ferro ne contiene gr. 0,0316 e varie altre che per brevità ommetto.

Se si riflette che quella della Pietra ad onta del suo contenuto di bicarbonato calcico, superiore di molto a quello contenuto nel acqua di Raffanelo, pure viene trovata utile nelle malattie già indicate, se facciamo riflesso alle guarigioni che si ottennero, con l' acqua di Raffanelo, specialmente nelle idrossi avvanzate, e nelle rachidi, guarigioni specialmente quest'ultima che si deve attribuire al bicarbonato calcico, si deve ritenere che sia per l' esperienza, sia per i risultati dell'analisi chimica, la suddetta acqua del Raffanelo,

deve avere delle proprietà terapeutiche speciali, che forse non troveremo in molte altre acque minerali usate, e ciò oltre che pel suo contenuto di bicarbonato calcico, anche per le traccie di jodio che essa contiene.

Sintesi dell'acido aspartico;

nota di A. PIUTTI.

Nella seduta del 14 novembre dello scorso anno comunicai all'Accademia dei Lincei un tentativo di preparazione del *formilacetato etilico:*

$$\begin{array}{l} CHO \\ \vert \\ CH_2 \\ \vert \\ COOC_2H_5 \end{array}$$

mediante la riunione degli eteri formico ed acetico con il sodio, onde valermene per produrre una asparagina di costituzione conosciuta.

Ho allora riferito che tale etere formilacetico condensandosi nella reazione, forma il trimesitato trietilico e mi riserbavo di estendere ulteriormente tale studio.

Dopo la pubblicazione del mio lavoro negli Atti dell' Accademia (Rendiconti, vol. II, 2° sem. pag. 241) comparve una comunicazione del signor W. Wislicenus (Ber. XIX, 3225) sullo stesso argomento della concatenazione di eteri mediante il sodio e poichè tale lavoro venne dopo del mio (V. Ber. XX, 1253) e perchè io ho già da vari anni ed in altre pubblicazioni chiarito il proposito di stabilire la costituzione dell'asparagina, per quanto riguarda la posizione rispettiva degli atomi di azoto, così non ho creduto di lasciare questo argomento e riferisco perciò brevemente i resultati a cui giunsi riducendo l'ossima dell' etere ossalacetico col metodo con cui Goldschmidt trasformò le ossime in amine (Ber. XIX, 3232)

e Tafel alcuni derivati fenilidrazinici di acidi chetonici negli acidi amidati corrispondenti (Ber. XIX, 2414; XX, 244).

$$\begin{array}{l} COOC_2H_5 \\ | \\ CO \\ | \\ CH.Na \\ | \\ COOC_2H_5 \end{array}$$

venne preparato facendo agire 4 gr. di sodio tagliato in sottili fettoline sopra 25 gr. di ossalato etilico e 15 gr. di acetato etilico sciolti in quattro volte il loro peso di etere anidro. Non occorre aggiungere l' etere acetico in più volte, come fa W. Wislicenus, poichè la reazione procede lo stesso regolarmente (specie raffreddando) e dopo qualche ora il liquido si colora in bruno e si rapprende in una massa di minuti cristalli gialli del composto sodico, che si raccolgono, si lavano con etere anidro, si comprimono fra carta e si fanno seccare sull'acido solforico.

Da 11 operazioni, in cui impiegai complessivamente 275 gr. di etere ossalico e 165 gr. di etere acetico, ottenni gr. 240 di derivato sodico cioè 87 % dell'etere ossalico adoperato (60,7 % della quantità teorica).

Se si mescolano soluzioni acquose di quantità equimolecolari di etere sodioossalacetico e di cloridrato di idrossilamina, scaldando leggermente, si forma, dopo qualche tempo, un prodotto oleoso che è l'ossima dell'etere ossalacetico:

$$\begin{array}{l} COOC_2H_5 \\ | \\ C{=}N.OH \\ | \\ CH_2 \\ | \\ COOC_2H_5 \end{array}$$

Questa ossima si estrae completamente con etere dalla soluzione acquosa in cui rimane il cloruro sodico e, svaporato il solvente, si presenta sotto forma di un olio quasi scolorito che diventa però in breve verde od azzurro, veduto per riflessione, e violetto, per trasparenza. É assai solubile nell'alcool, poco nell'acqua, e si produce nella reazione in quantità quasi teorica. Se questa ossima si riduce con amalgama di sodio in soluzione acquosa e si scalda

a b. m. si svolgono alcool ed ammoniaca e nel liquido si ritrova una notevole quantità di *aspartato sodico* formatosi secondo l' equazione:

$$\begin{array}{l} COOC_2H_5 \\ | \\ C{=}N.OH \\ | \\ CH_2 \\ | \\ COOC_2H_5 \end{array} + 4H + 2NaOH = \begin{array}{l} COONa \\ | \\ CH.NH_2 \\ | \\ CH_2 \\ | \\ COONa \end{array} + 2C_2H_5.OH + H_2O$$ (1)

A seconda delle condizioni in cui si opera si formano però nella reazione altri prodotti secondari, sovente assai colorati, e dei quali non mi sono ancora occupato. Il metodo che fornisce più facilmente ed in maggior copia l'aspartato è il seguente.

L'ossima con 15 volte il suo peso di acqua viene addizionata a poco a poco sino a soluzione completa, con pezzetti di amalgama di sodio al 5 %. Si scalda allora a b. m., continuando ad aggiungere l'amalgama sino a che un piccolo saggio del liquido acidulato con acido acetico, e fatto bollire per qualche tempo dà una colorazione azzurra con acetato di rame. Si lascia in riposo, si filtra, ed il filtrato portato all' ebollizione si satura , mentre è ancora caldo , con acido cloridrico. In questo trattamento si osserva un abbondante sviluppo di anidride carbonica, che non ha però luogo se l' acido si aggiunge al liquido freddo. Cessato lo sviluppo gassoso, si tira a secco a b. m., e si riprende il residuo con poca acqua in modo da sciogliere il cloridrato dell'acido aspartico e lasciar indietro la maggior parte del cloruro sodico. Aggiungendo alla soluzione acetato ramico, essa si colora fortemente in azzurro e dopo qualche tempo si depone un abbondante precipitato di aspartato di rame.

Se il liquido proveniente dalla idrogenazione dell' ossima si satura invece a caldo con acido acetico, allora, dopo averlo tirato a secco a b. m., si toglie mediante l'alcool l'eccesso di acetato sodico , che impedisce la precipitazione dell' aspartato, ed il residuo insolubile, disciolto nell' acqua, fornisce coll' acetato di rame subito l'aspartato.

Una porzione di questo sale cristallizzato in mammelloni az-

(1) Ho già intraprese le ricerche per stabilire l'identità di questa ossima coll'etere dietilico dell'acido ossiimidosuccinico, ottenuto da H. Ebert per l' azione dell' acido nitroso sull' etere succino-uccinico. (Liebig' s Ann. 229 p. 80).

zurri composti di finissimi aghetti e seccato per diversi giorni all'aria, dette nell'analisi i seguenti risultati:

Gr. 0,6202 di sale perdettero sino a 135° gr. 0,183 di H_2O e fornirono nella calcinazione gr. 0,1787 di CuO corrispondenti a gr. 0,1426 di Cu.

Ossia in 100 parti:

	trovato	calcolato per $C_4H_5CuNO_4+4^1/_2H_2O$
H_2O	29,50	29,43
Cu	22,99	22,95 (1)

Dall' aspartato di rame proveniente da diverse preparazioni ottenni l' acido libero mediante l' acido solfidrico. Cessato il passaggio della corrente, è utile di riscaldare il liquido onde agglomerare il solfuro e così impedire che attraversi il filtro come ordinariamente succede.

L' acido, in tal modo ricavato, presenta i caratteri e l' abito cristallografico dell'acido aspartico di Dessaignes e degli acidi asparacemico e inattivo ottenuti da me recentemente dalle due asparagine. Una porzione di esso, seccato nel vuoto, dette nell'analisi i seguenti risultati:

Gr. 0,2915 di sostanza fornirono gr. 0,1435 di H_2O e gr. 0,388 di CO_2.

Ossia in 100 parti:

	trovato	calcolato per $C_4H_7NO_4$
C	36,30	36,09
H	5,46	5,26

Come era prevedibile le soluzioni acquosa e cloridrica di questo acido sono otticamente *inattive*.

Per completare la sua analogia cogli altri acidi inattivi mi propongo oltre che lo studio cristallografico, anche il suo sdoppiamento mediante le muffe, sdoppiamento che mi è già riuscito per l'acido inattivo ricavato dall'asparagina ordinaria.

(1) Se si riferisce il rame al peso del sale secco a 135°, cioè a gr. 0,4372 di sale, si ottiene in 100 parti:

	trovato	calcolato per $C_4H_5CuNO_4$
Cu	32,61	32,13

ciò che parlerebbe in favore della formula dell' aspartato con 4 ½ mol. di acqua, ammessa da Ritthausen, Hoppe-Seyler e Hofmeister.

Se l'idrogenazione dell'ossima dell' etere ossalacetico si effettua in soluzione acquosa od alcoolica, mantenuta sempre acida con acido acetico, si ottengono prodotti molto colorati, fra cui, soltanto in piccola quantità, una mescolanza di *aspartato mono e bietilico*. Questi eteri dettero colla saponificazione acido aspartico inattivo.

Un buon rendimento in questo stesso acido si ottiene, riducendo con amalgama di sodio la soluzione acquosa del composto che l'ossima dà con ammoniaca.

Valendomi del metodo di riunire eteri grassi col sodio, tenterò ora la preparazione di un aspartato monoetilico col residuo alcoolico in posizione determinata, per poter giungere colla sua amidazione ad un'asparagina di costituzione nota.

Aggiungo che nella riduzione dell'ossima dell'etere ossalilpropionico si ottiene pure un acido amidato sul quale riferirò in seguito.

Intanto ringrazio il prof. Cannizzaro di avermi fornito i mezzi per eseguire questo lavoro ».

Roma. Istituto Chimico 20 Novembre 1887.

Reazioni fra la m-fenilendiamina ed il solfuro di carbonio in tubi chiusi;

di P. GUCCI.

Non appena potei riprendere le esperienze sulle reazioni fra il solfuro di carbonio e la fenilendiamina, cercai di ottenere innanzi tutto la *solfocarbonilfenilendiamina* $C_6H_4(NH)_2CS$ la cui formazione aveva tuttavia ammesso per spiegare quella dei corpi di cui detti relazione negli altri lavori che su questo stesso argomento pubblicai (1), (2), (3), (4).

Operando in apparecchio aperto non mi fu possibile mai di cogliere tale composto inquantochè, variando anche le proporzioni

(1) Proc. verb. della Soc. tosc. di Scienze naturali anno 1854, p. 119.
(2) Berichte der Deutsch. Chem. Ges, XVII, 2656 (1884).
(3) Gazz. Chim. Italiana, t. XV, pag. 206 (1885).
(4) Gazz. Chim. Italiana, t. XVI pag. 185 (1886).

dei corpi reagenti, otteneva sempre del *solfocarbonato di solfocarbonilfenilendiamina* che si scomponeva per dar luogo alla *disolfocarbonilfenilendiamina* ec. (V. l'ultimo lav. cit.) per cui ricorsi all'esperienze in tubi chiusi.

Introdussi in un tubo Gr. 5 di fenilendiamina purissima (p. di fus. 63°) con Gr. 3,52 di solfuro di carbonio, cioè molecola per molecola e un poco di alcool come solvente, circa quattro grammi. Il tubo così preparato e poi chiuso alla lampada, lo scaldai gradatamente nell'acqua. A 50-55° il liquido, come in apparecchio aperto, prese un color rosso granato intenso e dopo cinque ore circa cominciarono a formarsi cristalli che avevano tutto l'aspetto del *solfocarbonato di solfocarbonilfenilendiamina*, ma anche in seguito ad un tempo maggiore non presentavano alterazione veruna. Fusa l'affilatura del tubo, uscì con forza una grande quantità di solfuro idrico. Raccolsi tali cristalli e dopo averli ben lavati con alcool, li osservai al microscopio. Presentavano la stessa forma prismatica e il colore identico del *solfocarbonato di solfocarbonilfenilendiamina*; come questo, bolliti nell'alcool si scioglievano sviluppando in copia solfuro idrico e la soluzione precipitava in giallo aranciato coll'acqua. Per me dunque non c'era più dubbio che si trattasse del *solfocarbonato* suddetto.

Allora caricai un altro tubo nello stesso modo e lo tenni nell'acqua bollente per sei ore; si formò una massa cristallina che osservata con una lente si vedeva costituita da prismi rossi di *solfocarbonato* mescolati ad altri, ma in minor quantità, di un color giallo d'oro splendente, e nient'altro. Seguitai a scaldare a 100°, ma visto che le condizioni ben poco variavano, posi il tubo in una stufa, ne inalzai la temperatura a 150° e dopo sei ore lasciai raffreddare. Ottenni così una sostanza cristallina formata completamente da quei prismi gialli summenzionati, di cui i superficiali erano assai grossi e bene esaminati risultarono di forma monoclina; l'alcool che la imbeveva era di un colore giallognolo. Separato questo, in una capsula la triturai sotto alcool assoluto; ne raccolsi su filtro la polvere ottenuta e la essiccai. Pesava Gr. 6,64, (quant. teor. = Gr. 6,94).

Tale sostanza fatta bollire nell'alcool non svolge più traccia di solfuro idrico; è insolubile nell' acqua, etere, benzina, solfuro di carbonio, cloroformio; pochissimo solubile nell'alcool etilico e nell' alcool amilico ai quali imparte un colore giallognolo. Sotto l'azione del riscaldamento in tubicino di vetro fino a 280° si mantiene inalterata, verso 300° imbrunisce notevolmente ed a temperatura superiore si scompone.

All'analisi elementare:

Gr. 0,3605 di sostanza bruciati con cromato di piombo dettero Grammi 0,7418 di CO_2 e gr. 0,1355 di H_2O.

Gr. 0,3696 di sost. dettero c. c. 61,3 di N misurati a *t* 22° e B 758,7.

Gr. 0,2292 di sost. bruciati col metodo di Carius dettero gr. 0,3570 di $BaSO_4$. Da queste cifre resulta la formula $C_7H_6N_2S$. Per questa.

C %	56,00	56,15
H »	4,00	4,18
N »	18,66	18,76
S »	21,33	21,39
	100,00	100,48

Con ciò posso credere di avere ottenuto, come mi era proposto, la *solfocarbonilfenilendiamina* che segnerei colla formula costituzionale

$$C_6H_4 \langle {}^{NH}_{NH} \rangle CS.$$

Ora , pensando che di tale composto si ottiene pressochè la quantità teorica mentre il primo corpo a manifestarsi è sempre il *solfocarbonato* , stimo razionale ammettere che il CS_2 combinato alla *solfocarbonilfenilendiamina* per formare il *solfocarbonato* $C_6H_4(NH)_2CS.CS_2$, nelle condizioni in cui si trova di temperatura e di pressione, anzichè spiegare la sua azione sopra di essa, come avveniva in apparecchio aperto, se ne scinda per reagire con un'altra molecola di fenilendiamina e che gli scambi molecolari possano rappresentarsi colle equazioni seguenti:

$$1.\quad C_6H_4 \langle {}^{NH_2}_{NH_2} + 2CS_2 = C_6H_4 \langle {}^{NH}_{NH} \rangle CS.CS_2 + H_2S$$

$$2.\quad C_6H_4 \langle {}^{NH}_{NH} \rangle CS.CS_2 + C_6H_4 \langle {}^{NH_2}_{NH_2} = 2C_6H_4 \langle {}^{NH}_{NH} \rangle CS + H_2S$$

Col resultato conseguito viene ripiena la lacuna che restava nella serie dei composti da me fin'ora ottenuti per la reazione fra il *solfuro di carbonio* e la m-*fenilendiamina*.

Pisa 1887. Dallo stabilimento di chimica medica farmaceutica e tossicologica della R. Università.

Azione della fenilidrazina sulla santonina;

di G. GRASSI CRISTALDI.

Avendo il prof. Cannizzaro ottenuto un composto della santonina con l' ossidrilammina, ho voluto studiare il comportamento della stessa sostanza con la fenilidrazina. Ho ottenuto un composto che ho preparato nelle seguenti condizioni: sciolti a caldo gr. 10 di santonina nella quantità conveniente di acido acetico della densità di 1,06, ho versato gr. 10 di fenilidrazina, ed ho continuato a riscaldare fino all' apparizione di un precipitato giallognolo che aumenta con l'ebollizione. È solubile nell'alcool bollente, e da questo cristallizza in aghetti giallo-paglino. Fonde a 220°.

L'analisi diede numeri che conducono alla formola: $C_{15}H_{18}O_2.N_2H.C_6H_5$.

Gr. 0,2210 di sostanza diedero: gr. 0,6080, di CO_2 e gr. 0,1470 di H_2O.

Gr. 0,1552 di sostanza diedero: gr. 0,4276, di CO_2 e gr. 0,1066 di H_2O.

Gr. 0,2844 di sostanza diedero: gr. 0,7828, di CO_2 e gr. 0,1852 di H_2O.

	trovato			calcolato per $C_{21}H_{24}O_2N_2$
	I	II	III	
C =	75,03	75,14	75,006	75,00
H =	7,39	7,63	7,23	7,14

Per l'azoto:

gr. 0,2092 di sostanza diedero: $V^{754,\ 25\ mm.}_{12°,5}$ . . . . cm³. 15.5

gr. 0,2438 di sostanza diedero: $V^{747,\ 25\ mm.}_{12°,5}$ . . . . cm³. 18,5

In 100 parti:

	trovato		calcolato per $C_{21}H_{24}N_2O_2$
	I	II	
N =	8,71	8,85	8,30

Da questi dati risulta che il composto idrazinico della santonina s'è formato secondo la seguente equazione:

$$C_{15}H_{18}O_3+H_2N.NH.C_6H_5=C_{15}H_{18}O_2.N.NH.C_6H_5+H_2O$$

Esso non si decompone con gli acidi. L'acido cloridrico a freddo lo scioglie colorandosi in giallo rossastro; a caldo dà luogo ad un precipitato d' un bel rosso-minio. Dà un cloroplatinato. Di questi nuovi composti mi riservo pubblicare le analisi.

Mi riservo ancora studiare il comportamento del composto idrazinico per farne un rapporto con quello ossimico ottenuto dal prof. Cannizzaro.

Sulla benzotribromanilide;

di S. BORRELLI (1);

Scaldando blandamente una mescolanza di pesi equimolecolari di tribromoanilina simmetrica e di cloruro di benzoile sino a che cessi lo svolgimento di HCl, lavando la massa con soluzione calda di carbonato sodico e cristallizando la parte insolubile dall'alcool, si ottiene la benzotribromanilide in aghi aggruppati a stella che fondono a 198°. Questi all'analisi hanno dato:

Br	54,72	H	1,76; 1,49
	55,10	C	36,5; 36,5

mentre per $C_6Br_3H_2NHCOC_6H_5=C_{13}H_8Br_3NO$ si calcola Br 55,26; H 1,85 C 35,96.

Sciogliendo a freddo la benzotribromanilide in poco acido nitrico fumante p. s. 1,51 e precipitando la soluzione con molt' acqua si ha un prodotto fioccoso gialliccio che è una mescolanza di nitroderivati.

Questo prodotto trattato con benzina dà una parte insolubile quasi, una parte mediocremente solubile ed un' altra solubilissima.

(1) Questo lavoro restò incompleto per la morte immatura dell' autore, giovane di studii severi e di mente elettissima.

O. Rebuffat.

La parte insolubile cristallizzata dall'alcool si presenta in aghi bianchi di splendore setaceo, che fondono a 272-273°. All' analisi ha dato.

Az	8,46	Br	45,28

mentre per un binitroderivato

$$C_{13}H_6Br_3NO(NO_2)_2$$

si calcola Az 8,01 Br 45,80.

La parte mediocramente solubile, cristallizzata ripetutamennte dall' acido acetico e poi dall'alcool, presentasi in ciuffetti di aghi bianchi con splendore setaceo, fondenti a 227°; all'analisi ha dato

Br	45,09	45,98

È quindi un isomero della sostanza precedente.

La parte molto solubile è formata da una mescolanza di varie sostanze di difficile separazione.

Istituto Chimico della R. Università di Napoli. Dicembre 87.

Sull'azione dell'acqua del mare nei vulcani;

nota di L. RICCIARDI.

Daubrèe, nella seduta dell' Accademia delle Scienze di Parigi del giorno 21 Novembre 1887, lesse una lettera di Giacomo Dana, *Sur les volcans des îles Havai* (1).

Dana gli scrisse che: *Un des fait les plus remarquables, relatifs aux phènomènes volcaniques de cette règion, consiste eu ce que les èruptions n' apportent aucun indice de la partecipation de l'eau salée.*

Il Daubrèe (2) divide l'opinione del Dana e sul proposito scrive quanto segue: *sera accueillie avec satisfaction par les geologues que voient dans l'eau d'infiltration le moteur des phenomènes volcani-*

(1) Comptes rendus t., CV, p. 996.
(2) Comptes rendus t., CV, p. 997.

ques, sans faire intervenir nècessairement une collaboration de la mer.

Io che con alcuni lavori recentemente pubblicati (1), ho cercato di dimostrare sperimentalmente ciò che avviene nelle fucine vulcaniche, poggiando le mie esperienze sull' azione che le acque del mare spiegano su fenomeni vulcanici, mi credo in dovere di esporre le mie idee in contradizione di quelle sostenute da sì illustri scienziati, quali sono il Dana e il Daubrèe.

Quindi con tutta la stima inalterabile, che io professo pei due dotti, pur tuttavolta, non mi pare che la ipotesi del Dana sostenuta dal Daubrèe possa essere accettata *a priori* e senza discussione. Io espongo i fatti in appoggio delle teorie da me enunciate.

Il Dana dice: che uno dei fatti più rimarchevoli consiste in ciò che le eruzioni dei vulcani delle isole Havai non danno indizio della partecipazione dell'acqua salata.

Prima d'ogni altra cosa io dichiaro che, nelle mie precedenti pubblicazioni, ho ammesso che pure le acque d'infiltrazione prendono parte nei fenomeni vulcanici, ma non divido col Dana che queste sieno sufficienti per ispiegare ad esempio che l'Etna, nella eruzione del 1865, che durò cento giorni, emise una quantità di acqua non inferiore di 2,160,000 metri cubici (2), e secondo G. Cavalleri (3) il Vesuvio, nell'eruzione del 1855, eruttò tanto vapore acqueo da equivalere a 516,500 chilogrammi per ogni minuto primo. E siccome il Vesuvio, già da 18 mesi, si trovava in tale stato, l'illustre fisico ne dedusse, che in sí breve tempo venne emessa l' enorme quantità di circa 407 milioni di metri cubici di acqua; quanta ne capirebbe un lago di chilometri quadrati 6 e $^1/_3$ di superficie e 10 metri di profondità. Inoltre Deville ammise che il vapore acqueo rappresenta i $^{999}/_{1000}$ del pino o del fumo che s'innalza dai crateri nell'atmosfera.

Ometto di riportare altri dati, perchè credo questi sufficienti per far rilevare la enorme quantità di acqua che, sotto forma di vapore, emettono i vulcani nelle loro conflagrazioni.

Inoltre è noto che le esperienze di Jamin mostrarono quanta influenza ha la capillarità sulle condizioni d'equilibrio, che si stabilisce attraverso un corpo poroso tra due pressioni opposte, ma

(1) Gazzetta Chimica Italiana, 1887 p 38.

(2) Fouquè. Comptes rendus, 1865.

(3) G. Cavalleri. Atti dell' Accademia Fisico-Medio - Statistica. Milano 1856.

in queste ricerche la temperatura rimaneva costante per tutta l'estenzione dei canali capillari.

Daubrèe (1) traendo profitto dallo importante fatto enunciato da Iamin, intraprese una serie di ricerche per indagare ciò che poteva succedere quando la temperatura era assai elevata in una parte del percorso capillare, e tale da convertire il liquido in vapore e ridurlo così in uno stato da essere indipendente dalle leggi ordinarie dell'infiltramento, ed i risultati confermarono ciò che prevedeva l'illustre esperimentatore. Ma io voglio pure ammettere che, a causa della grande permeabilità dei materiali vulcanici e del disquilibrio di temperatura tra l'atmosfera e l'interno dei vulcani, possa giungere nei focolari vulcanici acqua di pioggia, oppure proveniente dalla liquefazione delle nevi e allora come si spiegano i seguenti fatti già troppo noti ?.

Breislak (2) riporta, che i vulcani del regno di Quito hanno presentato di quando in quando ai naturalisti uno spettacolo curiosissimo. Il Cotopaxi avrebbe eruttato sulle terre del Marchese di Selvalegre con masse enormi di fanghi argillosi una quantità così prodigiosa di pesci, che la loro putrefazione avrebbe sparso un odore fetido nell'intorno.

Nel 1691, il vulcano quasi spento d'Imbaburie ne avrebbe vomitato delle migliaia sopra le terre, che circondano la città d'Ibarra, e le febbri putride, che incominciarono in quell'epoca, furono attribuite a quei pesci ammassati sulla superficie della terra ed esposti all'azione del sole.

Il Rangurahua, il Vesuvio ed altri vulcani pure in alcune eruzioni vomitarono pesci, che vivono nelle acque del mare. Or come se ne può spiegare la provenienza ? Coll'ammettere forse che nel seno dei vulcani le acque dolci trovino cloruro di sodio, che si formino laghi o mari e quindi i pesci ed il tutto poi venga rigettato volta per volta nelle successive eruzioni ?

Il Dana, dice: Les sels des cavernes de temperature très'elevè et des solfatares si ont fourni juse' à present, autant que je le sache, aucun chlorure; mais le sulfate de soude y est tres commun.

Nessuno fin' oggi, per quanto io sappia, ha pubblicato che i solfati si possono trasformare in cloruri per l'azione del calore. Io

(1) Etudes synthètiques de geologie expèrimentale. Paris, 1879 pag. 238.

(2) Introduzione alla Geologia—Parte II, Milano, 1811, p. 295.

recentemente (1) ho dimostrato che i solfati di calcio e di magnesio, mescolati con silicati e all'azione di elevata temperatura, danno sviluppo di anidride solforosa; come in altra mia pubblicazione attribuii la formazione del solfato di soda nelle bocche dei crateri di recente estinti dell'Etna, alla incessante azione dell'anidride solforosa, accompagnata dal vapore acqueo, sulle lave (2).

In quanto alla partecipazione dell'acqua del mare nelle conflagrazioni vulcaniche, io ne sono profondamente convinto, sia pei fatti che si sono verificati in diverse eruzioni dell'Etna e del Vesuvio, alle quali ho assistito col massimo interesse, sia per fatti, che qui passo brevemente ad enumerare.

È fuor di dubbio che diuturnamente , e più nelle conflagrazioni, i vulcani attivi emettono tra i prodotti gassosi una considerevole quantità di acido cloridrico; acido cloridrico , che secondo me si spiega, coll'ammettere la decomposizione dei cloruri che portano nelle bolge vulcaniche le acque del mare. Poichè , come è noto, le acque piovane o derivate dalla liquefazione delle nevi , che spesso si formano sulle cime o pendici degli ignivomi monti, non contengono disciolte che sostanze gassose e saline, quali l'ossigeno, il nitrogeno e l' anidride carbonica , e il nitrito e nitrato d'ammonio con tracce di altri sali e, tra questi, il cloruro di sodio. Ma la quantità di cloruri che possono introdurre le suddette acque è ben sparuta cosa in confronto della considerevole quantità di acido cloridrico che si sviluppa dai vulcani. Arrogi che nelle rocce eruttive raramente si constata la presenza dei cloruri, quindi non si può neanche ammettere che le acque di pioggia e delle nevi ne disciolgano nel tragitto, che fanno dalle parti esterne a quelle interne d'un vulcano. Inoltre la quantità di acqua, che cade sotto forma di pioggia sulla superficie occupata da un vulcano , è in rapporto con quella che emettono ogni giorno ed in maggiore quantità nei grandi parossismi i vulcani? Io credo di no e ciò dico con i dati statistici alla mano, dai quali rilevo che la quantità di acqua la quale cade sull'Etna e sul Vesuvio in un anno raggiunge sul primo millimetri 633 per metro quadrato, e sull' altro 983,7, in media, per metro quadrato.

Avvi di più che le acque, le quali cadono sui monti eruttivi, non tutte l' infiltrano, ma buona parte, il più delle volte, sgorga

(1) Gazzetta Chimica Italia. 1887, p. 38,

(2) L. Ricciardi. L'Etna e l'eruzione del 1883. Atti dell'Accad. Gioenia di Catania 1883.

dalle basi e forma fiumi considerevoli che vanno a finire , il più delle volte, nel mare.

Inoltre devo ricordare che tra i prodotti gassosi delle emanazioni dell' isola *Vulcano*, del gruppo delle Eolie, v'è pure del iodio (1), come durante la eruzione del Vesuvio del 1872 vi fu un giorno, che le pendici dell'ignivomo monte furono coperte d' uno strato di cloruro di sodio , ed il Prof. Luigi Palmieri (2) attribuì a questo sale i danni , che ne risentì la vegetazione dei dintorni del Vesuvio.

Da dove si potrebbero far derivare il iodio di Vulcano ed il cloruro di sodio del Vesuvio se non dal mare?

Il Dana ha scritto pure: je doute fort que l'on trouve de l'acide carbonique parmi les emanations. Debbo credere che l'illustre scienziato Americano non ha avuto l' opportunità di prendere conoscenza delle accurate ricerche del Palmieri e di D. Franco (3) altrimenti si sarebbe dissipato il dubbio che tutt' ora ha , poichè quelle indagini furono importantissime per la scienza vulcanologica, perchè distrussero l'ipotesi che sviluppo dell'anidride carbonica dai vulcani fosse sicuro indizio della fine della eruzione, mentre essi ne constatarono durante il parossismo.

Se si accettasse quanto ha pubblicato il Dana, cadrebbe irremessibilmente un mio recente lavoro « *Sul graduale passaggio delle rocce acide alle rocce basiche* (4), dappoichè io per ispiegare l'importante fatto mi misi nelle condizioni più naturali possibili. D'altronde la ipotesi è stata già sancita dai vulcani, poichè come dimostrai, riportando analisi chimiche, i vulcani studiati nelle loro successive fasi, presentano una grande differenza nel quantitativo dei componenti chimici delle loro lave, differenza che è molto notevole, specialmente nella silice, della quale le rocce antiche contengono , il più delle volte, il 75 %, mentre le rocce moderne o delle ultime eruzioni ne hanno appena il 48 %. Quindi io credo che indubbiamente le acque del mare prendono parte nei fenomeni vulcanici, e, solo ammettendo ciò, ci possiamo spiegare molti fatti che avvengono nelle sedi occulte dei vulcani.

Ne credo del resto che la restrizione fatta dal Dana pei soli

(1) Deville. Comptes rendus. t. XLIII, p. 681.

(2) L' incendio vesuviano dell' Aprile 1872. Atti dell' Accad. delle Scienze di Napoli, 1872.

(3) L'acido carbonico nel Vesuvio; Napoli 1872.

(4) Gazzetta Chimica Italiana. Palermo 1887.

vulcani delle isole Havai possa avere valore, poichè si tornerebbe alla ipotesi enunciata da Humboldt (1) cioè che i fenomeni vulcanici fossero *isolati*, *variabili* e *oscuri*, mentre io sono d'opinione, e credo di aver corroborato il mio asserto con dati analitici , che il fenomeno della vulcanicità è simile in tutte le parti degli emisferi e che le stesse debbono essere le cause che li determinarono.

Dal Laboratorio Chimico del R. Istituto tecnico di Bari. 1887.

Composti degli zuccheri con le aldeidi e con gli acetoni;

di UGO SCHIFF.

In una seconda memoria sulle basi coloranti derivate dal furfurol (Ann. de chim. e farmacol. (IV) Vol. V) si trova citata la osservazione, che il furfurol, agendo in presenza di acido solforico concentrato sugli alcooli, sul glicole, sulla glicerina, sulla mannite e su differenti zuccheri, può con essi formare dei composti colorati in violetto o in azzurro. Altre aldeidi si comportano in questo riguardo come il furfurol, sia che i varii corpi agiscano fra di loro direttamente, sia che essi si adoprino sciolti nell'acido acetico glaciale. In quest'ultima condizione ho osservato, che aldeidi ed acetoni possono unirsi con varj zuccheri, anche senza la presenza dell'acido solforico, formando dei composti incolori, poco solubili nell'acido acetico a freddo. È un fatto del tutto singolare, che glucosio e saccarosio possono essere in parte precipitati dalle loro soluzioni acetiche, se a queste si aggiungono piccole quantità di aldeidi o di acetoni.

Riguardo alla solubilità degli zuccheri nell'acido acetico concentrato, ho trovato quanto segue:

Glucosio e saccarosio sono abbastanza solubili nell'acido acetico assoluto bollente, ma si depongono in parte col raffreddamento delle soluzioni. Nell'acido acetico poco allungato invece (97-98 %) essi si sciolgono moltissimo anche a freddo, in modo da formare delle so-

(1) Cosmos, t. IV.

luzioni di consistenza sciroppos a. Facendosi bollire a lungo queste soluzioni, allora nascono degli zuccheri acetilati.

Lattosio si scioglie poco anche nell'acido acetico caldo e la soluzione, raffreddandosi, depone una ampia cristallizzazione; lo stesso ha luogo se l'acido è poco allungato. Nel medesimo modo si comportano la *mannite e l'eritrite*. Quest'ultima forma volentieri delle soluzioni sovrasature.

Destrina e gomma si sciolgono assai poco nell' acido acetico bollente.

Aggiungendo poche gocce di un'aldeide o di un acetone ad una soluzione fredda ed abbastanza concentrata di glucosio o di saccarosio nell' acido acetico di 97-98 $^0/_0$, allora si separa subito una sostanza incolora gommosa, che aderisce alle pareti del vaso, così che la soluzione rimanente può essere facilmente decantata. Si lava la massa con poco acido acetico, rimuovendo con una bacchetta di vetro e, separato l'acido, si ripete la stessa operazione dopo aggiunta di alcool assoluto. Il composto indurisce a poco a poco, massime se esso si lascia, durante un giorno, sotto nuovo alcool assoluto, rinnovando di tempo in tempo la superficie della massa. Decantato l'alcool, si dissecca il composto nel vuoto sopra acido solforico. Tutti questi composti sono assai igroscopici e vengono dall'acqua decomposti. Bisogna perciò usare di tutte le precauzioni in questo riguardo. Conviene eseguire le operazioni in tubi da saggio chiusi di media grandezza.

Allo scopo dell'analisi dei composti, simili operazioni furono eseguite con quantità, che alla fine condussero da gr. 0,3 al 0,8 di sostanza disseccata. Pesati tubo e sostanza, quest'ultima fu sciolta in poca acqua, fu ripesato il tubo vuoto e si fece poi bollire la soluzione acquosa per eliminare l'aldeide. Viste le piccole quantità, si raggiunge lo scopo completamente in 10 o 15 minuti, anche quando si tratta di composti poco volatili come p. e. il cuminolo o l'essenza di ruta. La soluzione fredda, messa in un cilindro graduato, fu poi allungata in modo, che ogni cent. cubo di soluzione corrisponde a gr. 0,005 di sostanza originale, ossia al $^1/_2$ per cento. — Nell'analisi dei derivati del saccarosio, dopo eliminate le aldeidi mediante ebollizione, si aggiunse $^1/_{20}$ del volume di acido solforico, si fece bollire un quarto d'ora per intervertire il saccarosio, si neutralizzò l'acido col carbonato sodico e si allungò come ora è stato detto. Non conviene aggiungere l'acido subito nella prima ebollizione. È vero che in questo modo si raggiunge un risparmio di tempo, ma d'altra parte si arriva a soluzioni più colorate, in

cui la finale titolazione riesce meno esatta. Tale titolazione fu in tutti i casi eseguita con la solita soluzione di tartrato cupropotassico, di cui ogni cent. cubo corrisponde a gr. 0,005 di glucosio. Nelle seguenti analisi tutti i valori sono la media fra due o tre dosamenti eseguiti nel modo anzidetto. In alcuni casi si trovò un piccolo eccesso di glucosio. La difficoltà del lavaggio coll'acido acetico, della eliminazione di quest'ultimo mediante l'alcool assoluto e l'igroscopicità dei composti sono altrettante sorgenti d'errore, che tutte possono condurre a composti rinchiudenti dello zucchero non combinato. Ma anche in quei casi ove le differenze sono notevoli, esse non lasciano dubbio alcuno intorno alla proporzione molecolare fra i costituenti.

Glucosio ed aldeide benzoica.

Gr. 0,291 furono sciolti a cc. 58,2.—Di essi cc. 7,85 = gr. 0,0393 di sostanza erano necessarj per la riduzione di cc. 5 di soluzione rameica, corrisp. a gr. 0,025 di glucosio. La proporzione fra sostanza e glucosio fu perciò trovata $\frac{0,025}{0,0393} = 63,6$ p. C.

Per $C_7H_6O,C_6H_{12}O_6$ si calcola 63 p. C. di glucosio

Glucosio ed aldeide salicilica.

Gr. 0,264 sciolti a cc. 52,8

cc. 5 di sol. ram. esigono cc. 8 = gr. 0,040 di sostanza originale.

perciò glucosio trovato 62,5 %
$C_7H_6O_2,C_6H_{12}O_6$ richiede 60,0 %

Glucosio ed aldeide cuminica.

Prep. I. gr. 0,632 sciolti a cc. 126,4
5 cc. di soluz. ram. corrisp. a cc. 9,1 = gr. 0,0455

Prep. II. gr. 0,405 sciolti a cc. 81.
5 cc. di soluz. ram. corrisp. a cc. 9,2 = gr. 0,046

Glucosio trovato	I.	55,0 %
	II.	54,4 »
per $C_{10}H_{12}O,C_6H_{12}O_6$ calcolato		54,9 »

Glucosio ed essenza di ruta.

Gr. 0,210 sciolti a cc. 42
5 cc. di soluz. ram. esigono. cc. 9;6 = gr. 0,048

Glucosio trovato	52,1 %
$C_{10}H_{20}O,C_6H_{12}O_6$ richiede	53,6 »
$C_{11}H_{22}O,C_6H_{12}O_6$ »	51,4 »

Glucosio e furfurol.

Gr. 0,180 sciolti a cc. 36.
5 cc. di soluz. ram. dimandano cc. 7,6 = gr. 0,038

Glucosio trovato	65,8 %
Per $C_5H_4O_2C_6H_{12}O_6$ calcolato	65,2 »

Glucosio ed acetaldeide.

Conviene preparare il composto mediante la paraldeide. Adoprando paraldeide frescamente rettificata e libera di aldeide, si trovò che essa si sdoppia parzialmente in contatto con la soluzione acetica di glucosio. La paraldeide intatta non sembra potersi combinare col glucosio

gr. 0,423 sciolti a cc. 84,6
5 cc. di soluz. ram. esigono cc. 6,4 = gr. 0,032

Glucosio trovato	78,1 %
per $C_2H_4O,C_6H_{12}O_6$, calcolato	80,4 »
» $C_6H_{12}O_3C_6H_{12}O_6$ »	57,7 »

La paraldeide sciolta nell'acido acetico concentrato in parte si sdoppia. Dall'altra parte l'aldeide pura si polimerizza se ad essa si aggiunge una piccola quantità di acido acetico.

Saccarosio ed enantol.

Gr. 0,315 sciolti a cc 63.
5 cc. di soluz. ram. = gr. 0,025 glucosio = $^{19}/_{20}$ = 0,02375 saccarosio

consumano soluzione cc. 6,35 = gr. 0,0317

perciò saccarosio trovato	74,9 %
calcolato per $C_7H_{14}O,C_{12}H_{22}O_{11}$	75 »

gr. 0,452 sciolti a cc. 90,4
5, cc. di soluz. ram. consumano cc. 6,1 = gr. 0,0305.

saccarosio trovato	77,9 %
per $C_5H_4O_2,C_{12}H_{22}O_{11}$ calcolato	78,1 ».

Con la stessa facilità si formano pure i composti dell'acetone col glucosio e col saccarosio, ma tali composti si alterano anche facilmente e nell'analisi non si raggiunsero nemmeno valori approssimativi. Qualitativamente la formazione di tali composti fu verificata anche con le aldeidi propionica, butirrica, valerica, anisica e cinnamica. Tutti questi composti hanno presso a poco le medesime proprietà. Sono corpi amorfi, bianchi, insolubili nell' alcool assoluto e nell'etere, solubili nell'acido acetico concentrato a caldo, assai meno a freddo. Sono assai igroscopici e si sdoppiano coll'acqua nei loro componenti. All'aria si liquefanno presto, ma alla fine il liquido si dissecca in glucosio o saccarosio cristallino. In questo medesimo modo si comportano gli zuccheri fusi ed amorfi. Nell'aria secca, p. e. in un tubo chiuso mediante un tubo pieno di cloruro calcico, i composti sopportano il riscaldamento senza subire una rapida decomposizione. Essa ha luogo lentamente persino a 100° ed alcuni di questi composti, scaldati persino a 120°, perdono soltanto una parte dell'aldeide relativa. Tentativi di analisi mediante sovrascaldamento non condussero perciò a nessun resultato favorevole. Al calore tutti questi composti rammolliscono a poco a poco e finalmente si liquefanno senza avere un punto di fusione fisso.

Quanto alla concatenazione tra glucosio e saccarosio con le aldeidi e con gli acetoni, essa, con somma probabilità, sembra effetuarsi mediante gli atomi di ossigeno dei gruppi CHO o CO a secondo della formola generale:

$$C_nH_mCH\langle{}^{O}_{O}\rangle CH\text{-}(CH.OH)_4\text{-}CH_2.OH.$$

Fa specie che tali composti *non* potevano essere ottenuti coll'applicazione di altri solventi, come p. e. con la glicerina, coll'alcool amilico e nemmeno coll'acido formico, quasi come se l'acido acetico avesse un'azione specifica nella formazione di questi prodotti di condensazione. Più in alto ho già accennato alla polimerizzazione dell'aldeide mediante l'acido acetico: ma in questo caso il fenomeno si manifesta anche con altri corpi. Molti anni fa

(*Gazz. Chim. it.* (1874) IV. p. 16.) ho descritto un prodotto di condensazione del gliossal che si forma in soluzione acetica. Ultimamente ho osservato che la modificazione amorfa e probabilmente polimera dell' elicina (*Gazzetta Chimica it.* (1881) XI. p. 112.) si forma pure scaldando l'elicina coll'acido acetico concentrato (1).

Sottomettendo a prolungata ebollizione una soluzione di glucosio nell'acido acetico, allora si formano dei derivati acetilici. Essi si generano molto più facilmente quando si adopera una miscela di acido acetico e di anidride. Preparai in questo modo i composti acetilati già conosciuti, tra i quali si trovano parecchi amorfi ed uno ben cristallino. Questi derivati poli-acetilici non si combinano più nè con le aldeidi nè cogli acetoni. Ma sembra potervisi unire un derivato monoacetilico, che non si forma sempre ed in ogni caso soltanto in piccola quantità. Non vi si combinano nemmeno i *glucosidi* naturali, che sono propriamente anch'essi dei glucosii sostituiti. Poteva però ottenere un composto con un glucoside, in cui la sostanza unita al glucosio possiede ancora le funzioni di un' aldeide, cioè colla *elicina*, *l' aldeide glucosalicilica*. L' elicina sciolta a dolce calore in una soluzione acquosa e sciropposa di glucosio cristallizza a poco a poco , non così dalla soluzione del glucosio nell'acido acetico. Se la soluzione mista rinchiude un eccesso di elicina, così da potersi ammettere essere tutto il glucosio legato alla elicina, allora l' aggiunta di poco alcool assoluto separa una sostanza bianca, che ha tutto l'aspetto e le proprietà dei composti più in alto descritti. Si pecipita soltanto una parte, per esser tanto più sicuri di non precipitare un poco di glucosio, malgrado l'eccesso di elicina. Per l'analisi si sdoppiò il composto coll'acido solforico molto allungato e bollente e si saturò l' acido col carbonato sodico.

Prep. I. gr. 0,163 sciolti a cc. 32,6
5 cc. di soluz. ram. esigono cc. 6,4 = gr. 0,032
Prep. II. gr. 0,152 sciolti a cc. 30,4
5 cc. di soluz. ram. esigono cc. 6,2 = gr. 0,031

Glucosio trovato	I.	78,1 %
	II.	80,6 »
per $C_{13}H_{16}O_7,C_6H_{12}O_6$ e per due molecole di glucosio si calcola		77,6 »

(1) Riguardo ad una possibile polimerizzazione avrebbe forse qual-

Di quesfe due molecole di glucosio l'una è legata all'ossigeno fenolico, l'altra all'ossigeno aldeidico dell'aldeide salicilica, a seconda della formola

$$C_6H_4\begin{cases} O-[CH_2-(CH.OH)_4-CHO] \\ CH < \genfrac{}{}{0pt}{}{O}{O} > [CH-(CH.OH)_4-CH_2.OH] \end{cases}$$

Composti simili di composizione complessa possono essere ottenuti coll' etere acetilacetico e colla canfora. Quest' ultima si applica pure sciolta nell' acido acetico col quale essa si unisce falimente in tutte le proporzioni.

Glucosio ed etere acetilacetico

Il composto si separa dapprincipio allo stato di gelatina e si fa solido soltanto dopo agitazione prolungata. Preparazione e proprietà sono intieramente quelle indicate per gli altri composti. Si dissecca sopra l'acido solforico e merita di essere notato, che nell'apertura dell'essiccatore non vi si sentiva nessun odore di etere acetilacetico. Il composto è dunque più stabile che non quello dello acetonico.

Prep. I gr. 0,486 sciolti a cc. 97,2		
5 cc. di soluz. ram. consumano cc.	8,2 = gr.1.041	
Prep. II. gr. 0,969 sciolti a cc. 194		
5 cc. di soluz. ram, consumano cc.	8,1 = gr.0,0405	
Glucosio trovato	I.	60,9 %
	II.	61,7 »
per $C_6H_{10}O_3,C_6H_{12}O_6$ calcolato		58,06 »

Il composto sembra subire una leggiera decomposizione nel lavaggio coll'alcool, così che esso rinchiude un poco di glucosio libero. A questo composto spetterebbe la costituzione:

$$\begin{array}{l} CH_3 \\ \vert \\ C < \genfrac{}{}{0pt}{}{O}{O} > (C_6H_{12}O_5) \\ \vert \\ CH_2CO_2.C_2H_5 \end{array}$$

che interesse di confrontare a temperature differenti il potere rotatorio della soluzione acetica di glucosio con quella acquosa alle medesime temperature; se cioè le soluzioni nell'acido acetico concentrato posseggono forse un maggiore potere rotatorio che le soluzioni acquose di eguale tenore in glucosio.

Il composto scaldato nell'aria secca e per qualche tempo anche sino a 120°, ritiene ancora una parte dell'etere.

Glucosio e canfora

Agitate insieme le soluzioni acetiche alquanto concentrate, esse si mescolano difficilmente ed anche in questo caso si depone dapprincipio una gelatina, che poi subito si rappiglia in una massa bianca e quasi solida. Fu lavato e disseccato come gli altri composti:

gr. 0,7085 sciolti a cc. 141,7

5 cc. di soluz. ram. esigono cc. 9,1 = gr. 0,0455

glucosio trovato . . . . 54,9 %

per $C_{10}H_{16}O.C_6H_{12}O_6$ calcolato . . . . . . 54,5 »

Saccarosio e canfora

Preparazione come nel caso precedente.

gr. 0,6365 sciolti a cc. 127,3.

5 cc. di soluz. ram. = 0,025 glucosio = $^{19}/_{20}$ = 0,02375 sacc.

Consumano soluzione cc. 6,65 = gr. 0,0333

Saccarosio trovato . . . . 71,3 %

per $C_{10}H_{16}O.C_{12}H_{22}O_{11}$ calcolato . . . . . 70,0 »

Anche in questi due casi non si osservò nessun odore di canfora nell'essiccatore.

Idrato di cloralio, acido piruvico e gliossilato calcico, sciolti nell'acido acetico, non diedero nessun composto cogli zuccheri. Il composto col gliossal rimane sciolto nell' acido e non potè essere isolato allo stato puro: L' allossane deacqnificata si scioglie poco nell'acido acetico, ma la soluzione reagisce cogli zuccheri.

Il *lattosio* si comporta colle aldeidi e cogli acetoni in un modo del tutto differente dagli altri zuccheri e non vi si combina. Il lattosio cristallizza inalterato dalla sua soluzione acetica calda anche dopo l'aggiunta di un aldeide. Questo portamento accenna per il lattosio una costituzione alquanto differente da quella del saccarosio. Non agiscono nè colle aldeidi, nè cogli acetoni le soluzioni acetiche della *glicerina*, *dell'eritrite* e della *mannite*.

Alcuni glucosidi naturali di facile sdoppiamento potrebbero rinchiudere il glucosio legato in un modo simile al legame supposto per le combinazioni descritte in questa nota.

Firenze—Istituto di studi superiori.

Sui composti dell'alcool etilico con l'acqua;

di D. MENDELEIEFF (1).

La grandiosa dottrina di Dalton sulla costituzione atomica della materia non è stata sin oggi applicata alla interpretrazione dei fenomeni di soluzione; e non ostante le tante ammirevoli ricerche su questo argomento, restano dubbie le vedute dei chimici rispetto alla relazione che passa tra i casi ordinari di combinazione ed i fenomeni di dissoluzione.

Benchè le soluzioni abbiano una parte importante in natura, nei laboratorii e nelle arti, pur non di meno le nostre conoscenze chimiche sul proposito son difettose e mancano di chiarezza.

Nel comunicare i risultati di alcune mie esperienze ed ipotesi mi limiterò al caso particolare delle soluzioni dell' alcool etilico nell'acqua, precipuamente perchè, tra le soluzioni, il miscuglio di alcool ed acqua è stato più profondamente studiato sotto ogni riguado con osservazioni sui rapporti tra le variazioni del peso specifico e le proporzioni di alcool. Anch'io, per bisogni pratici, sono stato spinto a fare delle ricerche accurate sul proposito; e da Gilipin ai nostri giorni la massa di tali conoscenze si è sempre accresciuta tanto da permetterci di darne un giudizio esatto.

Raccogliendo, tra i dati più degni di fede, tutte le conoscenze che sono a nostra disposizione ho costruito la seguente tavola I.

TAVOLA I.

Per cento in peso di alcool P	Peso specifico nel vuoto a 15° presa l'acqua a 4°=10,000 ed a 15°=9991,6 s	Per cento in peso di alcool p	Peso specifico nel vuoto a 15° presa l'acqua a 4°=10000 ed a 15°=9991,6 s
5	9904,1	55	9067,4
10	9831,2	60	8953,9
15	9768,4	65	8838,6
20	9707,9	70	8719,5
25	9644,3	75	8601,4
30	9570,2	80	8479,8
35	9484,5	85	8354,8
40	9389,6	90	8225,0
45	9287,8	95	8086,9
50	9179,0	100	7936,6

(1) Dal Iournal of the Chemical Society.

È importante notare che i dati dei diversi osservatori, prendendo solamente le osservazioni più degne di fiducia, mostrano, dopo qualche correzione necessaria, differenze molto piccole. Così p. es. nel caso di una soluzione di 50 % di alcool si hanno le seguenti cifre:

TAVOLA II.

Gilpin	1792	9187,0
Gay-Lussac . . .	1824	9182,0
Fownes	1847	9180,0
Drinkwater. . .	1848	9178,8
Baumhauer. . .	1860	9180,0
Mendelèeff . . .	1865	9179,7
Duprè e Page . .	1869	9178,5
Squibb	1884	9178,0

Nella tavola che precede, l'errore più grande è entro 0,0002 e solo in alcuni casi raggiunge 0,0003. Nessuna altra soluzione, oltre a quella di alcool, e nessuna delle altre proprietà di questa è conosciuta con tale grado di esattezza, tanto che per addizione le soluzioni possono ottenersi in tutti i rapporti: perciò l'esempio da me riportato è un esempio tipico.

Senza descrivere i metodi per mezzo dei quali arrivai alle mie vedute sulla natura delle soluzioni, (alcune esperienze preliminari sul soggetto sono state da me pubblicate nel *Journal de la Societé Phisico-chimique Russe* e nel giornale del prof. Ostwald *Zeitschrift für physikalische chemie*) voglio ora formolare l'ipotesi che si accorda con esse:

Le soluzioni possono ritenersi come combinazioni chimiche atomiche strettamente definite a temperatura più elevata della loro temperatura di dissociazione. Sostanze chimicamente definite possono o formarsi o decomposi a temperatura più elevata di quella alla quale comincia la dissociazione; lo stesso fenomeno avviene nelle soluzioni; all'ordinaria temperatura esse possono essere o formate o decomposte.

Si aggiunga che l'equilibrio fra la quantità dei composti definiti ed i loro prodotti di dissociazione è definito dalla legge dello

equilibrio chimico, legge che richiede una relazione fra eguali volumi e loro dipendenza colla massa dei componenti attivi.

Quindi se la precedente ipotesi delle soluzioni è corretta, le comparazioni devono essere fatte con eguali volumi: i pesi specifici sono i pesi di eguali volumi: ed inoltre noi dobbiamo ritenere che il peso specifico delle soluzioni sia dipendente dalla diluizione a cui sono portate le sostanze attive; quindi l' espressione per il peso specifico s, come funzione della composizione percentuale p, deve essere una parabola di secondo ordine:

$$s = N(p \pm a)\ (100 - p \mp a$$

Or questa può essere rappresentata dall'equazione generale:

$$S = C + Ap + Bp_2$$

Fra due definiti composti che esistono nelle soluzioni, noi dobbiamo ritenere che il coefficiente differenziale $\frac{ds}{dp}$ sia una funzione rettilinea di p:

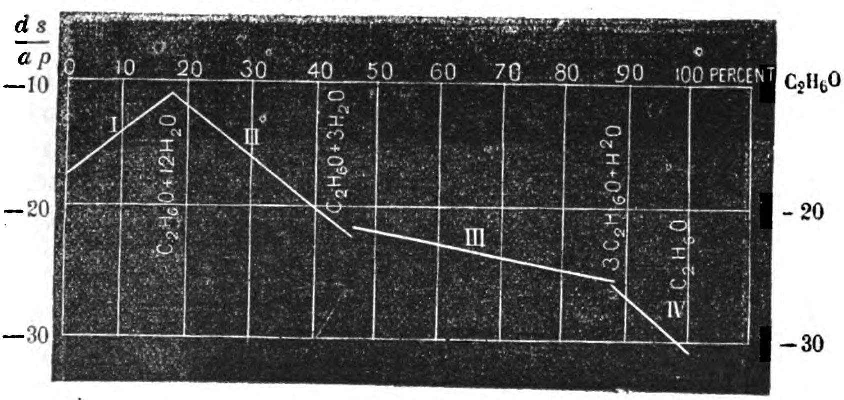
$$\frac{ds}{dp} = A + 2Bp.$$

Questa conseguenza può, in prima, essere verificata dalla esperienza e, in seconda, darebbe il mezzo di accertare che le combinazioni definite sono esistenti nelle soluzioni.

Applicando questo metodo alle soluzioni di H_2O e C_2H_6O, è stata ritrovata l'esistenza di tre combinazioni definite cioè:

$C_2H_6O + 12H_2O = 17{,}56$ per cento di alcool
$C_2H_6O + 3H_2O = 46{,}00$ » »
$3C_2H_6O + H_2O = 88{,}46$ » »

Il carattere rettilineo del coefficiente differenziale $\frac{ds}{dp}$ è dimostrato dall'annesso diagramma.



Le parabole esprimenti il peso specifico a 15°, sono calcolate con le formole:

$$\begin{array}{ll} \text{I.} & S = 9991,6 - 17,99\ p + 0,1958\ p^2 \\ \text{II.} & S = 9868,4 - 4,0975\ p - 0,1958\ p^2 \\ \text{III.} & S = 10166,6 - 17,545\ p - 0,0443\ p^2 \\ \text{IV.} & S = 9074,9 + 8,192\ p - 0,1958\ p^2 \end{array} \quad \begin{array}{l} 9991.6 \\ 9736,1 \\ 9265,6 \\ 8267,4 \\ 7936,1 \end{array}$$

Col cambiamento di temperatura le costanti della parabola cambiano; ma per temperature fra — 30° a + 40°, di cui esistono accurate osservazioni, può applicarsi con eguale esattezza l'espressione parabolica usata per la temperatura a 15°; e per tale temperatura è dato un esempio nella linea terza ch'è la più lunga tracciata. La differenza tra i risultati osservati e quelli calcolati, in nessun caso, eccede l'ammissibile errore d'esperimento, come la seguente tavola addimostra.

TAVOLA III.

Per cento di alcool	Esperienza peso specifico	Calcolo peso specifico
50	9179,0	9178,4
55	9067,4	9067,3
60	8953,8	8954,1
65	8838,6	8838,6
70	8719,5	8721,0
75	8601,4	8601,1
80	8479.8	8479,0
85	9354,8	8354,7

L'ipotesi riguardante il carattere rettilineo del coefficiente differenziale $\frac{ds}{dp}$ è stata dimostrata esatta non solamente con le soluzioni di più di cento differenti sali, ma pure con soluzioni di acido solforico, ammoniaca, acido cloridrico ed altre sostanze simili ; ed

in queste esperienze non ho trovato alcuna soluzione che avesse fornito una eccezione.

Siccome la principale delle mie ipotesi contradice l'idea della dissociazione dei composti definiti che esistono nelle soluzioni, così intendo esaminare attentamente le soluzioni a bassa temperatura e spero ottenere composti definiti allo stato solido ed interpetrare la relazione dei composti solidi che io avea ottenuto nel 1868 e poscia il Guthrie, che li chiamò crioidrati; in verità io ho di già fatto alcune esperienze in proposito con l'ajuto dei sig. Teeshenko ed abbiamo ottenuto il composto definito $C_2H_6O+12H_2O$ allo stato solido a — 17° cc; ed il composto definito $C_2H_6O+3H_2O$ in forma cristallina alla temperatura che si ottiene dal miscuglio di etere ed anidride carbonica solida.

Le proposizioni fondamentali delle mie ricerche, cioè: 1°, il carattere rettilineo del coefficiente differenziale $\frac{ds}{dp}$e, 2°, l'esistenza nelle soluzioni di combinazioni definite: svilupperò in una speciale memoria nella quale prometto, per quanto sia possibile, di distinguere chiaramente la parte teorica che non ammette contradizione, dalla ipotesi che richiede di essere ancora verificata ed ampliata.

Io non ritengo che le mie ricerche siano complete, ma sono un primo passo nella via di chiarire la teoria della dissoluzione con i lumi dei concetti di Dalton, e con l'ajuto delle vedute moderne sulla dissociazione e l'equilibrio dinamico delle molecole, che io mi permetto chiamare col termine « associazione ».

La vanillina nei semi del lupinus albus;

nota di G. CAMPANI e S. GRIMALDI.

Occupandoci da qualche tempo dell'analisi immediata dei semi del lupino comune (Lupinus albus Lin.) fra le altre ricerche intraprendemmo pur quella di acidi volatili a + 100° e sotto una energica corrente di vapore acquosa. La operazione fu eseguita su chg. 6 di lupini, triturati in apposito frangi-semi, frazionati in 6 distillazioni operate in istorta di vetro scaldato in bagno maria, e con aggiunta, al seme triturato, di conveniente quantità di acqua;

si ottenne così un liquido limpido, il quale era neutro alla carta di laccamuffa, però in breve tempo la decolorava assai; evaporammo il liquido distillato coll' intenzione di portarlo a siccità; quando ridotto ad un decimo, manifestò un odore abbastanza sensibile di baccelli di Vainiglia.

Sorse in noi il dubbio della presenza nel liquido stesso della Vanillina, tanto più che questa specie chimica, riconosciuta per primo da Gobley nelle cassule siliquose o baccelli della Vainiglia (Vanilla planifolia, aromatica ecc.), in questi ultimi tempi era stata ritrovata in altre piante o loro prodotti come: nel Belzuino del Siam da Iannasch e Rump (1), nello zucchero greggio delle barbabietole da Scheibler (2), presenza che fu confermata da Lippmann (3), il quale ultimo successivamente la ritrovò ancora negli Asparagi (4).

Allora intraprendemmo un'apposita estrazione della Vanillina del seme di lupino ed operammo la distillazione col metodo sopraindicato, agendo in più volte su chil. 16,500 di lupini triturati nel modo preindicato.

In tali distillazioni la massa liquida contenuta nella storta ha marcato una temperatura, che oscillava fra i 102° i 103°, e quale prodotto si raccoglieva un liquido limpido, di reazione neutra, che per concentrazione al decimo, assumeva oltre a un odore grato ed aromatico di vainiglia, anco la proprietà di arrossare, e successivamente decolorare la cartolina di Laccamuffa. Si avverta che in tali distillazioni giammai si ebbero sprazzi di liquido contenuto nella storta da contaminare quello di distillazione; i diversi liquidi distillati vennero giornalmente evaporati a bagno maria nello stesso recipiente; ridotti al decimo della massa totale si raccolsero in ampia boccia a tappo smerigliato aggiungendovi un volume doppio di etere e poscia agitando fortemente la miscela; dopo 24 ore il liquido etereo fu separato per mezzo di un imbuto a robinet, ed evaporato per distillazione fino a piccolo volume. Il rimanente dell'evaporazione si effettuò spontaneamente all'aria; per tal guisa si ottenne un residuo solido, di colore brunastro, costituito di aghi cristallini disposti in forma raggiata e che emanavano l'odore della vainiglia.

Il prodotto greggio venne ridisciolto in poca acqua calda, addizionandovi conveniente quantità di carbone animale: trascorso

(1) Berichte d. D. chem. Gesellschaft, t. **11**, anno 1878, p. 1634.
(2) Berichte d. D. chem. Gesellschaft, t. **13**, anno 1880, p. 335.
(3) Berichte d. D. chem. Gesellschaft, t. **13**, anno 1880, p. 662.
(4) Berichte d. D. chem. Gesellschaft, t. **18**, anno 1885, p. 3335.

un poco di tempo si separò il liquido per filtrazione; dopo di che il medesimo lasciò per evaporazione una massa bianca, cristallina ed aromatica del peso di circa 4 centigrammi.

La materia così ottenuta, che per noi è vanillina, si presenta cristallizzata in aghi disposti in forma raggiata, incolora, dell'odore grato di vainiglia, che aumenta sensibilmente col riscaldamento. È poco solubile nell'acqua fredda, invece è assai solubile nella calda, in cui dapprima si fonde sotto forma di goccioline oleose, e quindi abbondantemente vi si scioglie; la soluzione acquosa possiede reazione acida e successivamente decolora la cartolina di laccamuffa; ha un sapore piccante ; è solubile nell' alcool e abbondantemente nell'etere; la soluzione acquosa addizionata di una soluzione debole di cloruro ferrico si colora in bleu-violaceo, che per riscaldamento deposita begli aghi bianchi che riteniamo di deidrovanillina; la soluzione acquosa ridetta riduce il nitrato d'argento, e precipita copiosamente in bianco l' acetato neutro e basico di piombo: ne abbiamo sottoposta una piccola porzione alla reazione di Mölisch coll'α naftole e acido solforico , ed abbiamo ottenuto la colorazione violetta intensa e quindi precipita con acqua, e trattato quest' ultimo con potassa si è ottenuto un liquido di colore verde bluastro. Abbiamo fatto agire la soluzione della nostra Vanillina con timolo ed acido solforico, come si usa ancora per gli zuccheri, e si è ottenuta una colorazione rossa intensa. La materia cristallizzata in parola fonde a $+ 81^\circ,3$ di poi si sublima; a temperatura più elevata dà prodotti gassosi combustibili.

Non ci è stato permesso di intraprendere l'analisi elementare dalla sostanza cristallizzata ottenuta stante la troppa piccola quantità di cui potevamo disporre. Concludendo, per noi l'insieme delle proprietà sopra descritte autorizzano a ritenere la materia cristallizzata ottenuta per vanillina; non possiamo per ora affermare se la vanillina esiste nei semi del lupino allo stato libero o in quello di accoppiamento; in ogni modo è un altro esempio di generi di piante in cui si elabora quest' aldeide della serie aromatica , sia pure in piccola quantità.

Si spera di comunicare in breve i risultati dell'analisi immediata del lupino comune, alla quale attendiamo.

Siena, 9 decembre 1887.

L'acido paralattico nell'orina dei soldati dopo le marce di resistenza;

di G. COLASANTI e R. MOSCATELLI.

Fra i prodotti anazotati della metamorfosi regressiva, appartenenti alla serie grassa, i fisiologi conoscono tre acidi isomeri della composizione $C_3H_6O_3$ e cioè due etilideni ed un etilenelattico. È poi generalmente noto che detti acidi a contatto del sangue si ossidano in CO_2 e H_2O, sotto le quali forme fuorescono dall'organismo. Ma se essi, come per il primo ha osservato il Lehmann (1), sono in soverchia quantità e si accumulano nel sangue, o causa la lentezza con la quale si ossidano, come di recente ha sperimentato Spiro (2), in parte, indecomposti attraversano il rene e passano nell'orina. Infatti, fin dall'anno 1807 Berzelius (3) e quindi Lehmann (4), C. Schmidt (5), O. Wedber (6), Moers e Muck (7), Bouchardat (8), Langendorff e Momsen (9), v. Gorup-Besanez (10), W. Körner (11), Jacubasch (12), ed infine recentemente Nencki e

(1) Lehmann. Lehrb. der phys. Chem.; p. 102, 1850.

(2) Spiro. *Beiträge zur Physiologie der Milchsaure*. Zeitschr. f. Physiolog. Chem. Bd. I, p. 117, 1877-78.

(3) Berzelius-Wöhler. Thierchemie, 338, anno 1831.

(4) Lehmann. L c.

(5) C. Schmidt. *Knochenerweichung durch Milehsäurebildung*. Anal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXI, p. 332, 1847.

(6) Weber. *Zur Kenntniss der Osteomalacie insbesondere der senilen und ueber das Vorkommen von Milchsäure in osteomalacischen Knochen*. Virchow's Arch. Bd. XXXVIII, p. 1867.

(7) Moers et Muck. *Prüfung des Urins auf Milchsäure*. Deutsch. Arch. f. Klin. Med. Bd. V, p. 486, 1869 Zeitschr. f. analyt. Chem. p. 520, 1869.

(8) Bouchardat. *Diabéte sucré*. note XI, Paris, 1875.

(9) Langendorff et Nommsen. *Beitsäge zur Kenntniss der Osteomalacie*. Virchow's Arch., Bd. LXIX, p. 452, 1877,

(10) V. Gorup-Besanez. *Chemie des Harns*. Lehrb. d. physiol. Chem. p. 609, Braunschweig, 1874.

(11) Körner. *Zur Blut-und Harnanalyse bei Leukämie*. Virchow' s Arch. Bd. XXV, 149, 1862.

(12) Jacubasch. *Beiträge zur Harnanalyse bei lienaler Leukämie*. Virchow's Arch. Bd. XLIII. p. 196, 212, 1868.

Sieber (1) hanno rinvenuto nell'orina normale e patologica l'acido lattico ordinario, fermentabile, otticamente inattivo, mentre ancora non è completamente accertata la presenza dell'altro etilidene lattico (paralattico).

Ma mentre quest'acido, noto prodotto del ricambio materiale dei muscoli attivi, sarebbe quello che, secondo il Salkowski (2), dovrebbe rinvenirsi nell'orina normale, in realtà molto dubbiamente vi fu riscontrato dallo Spiro (3) in seguito ad attivo lavoro dei muscoli, e solo la sua presenza ne fu finora accertata in qualche orina patotologica dallo Schutzen e Riess (4) dal Moers e Muck (5) e dal Wiebel e Simon (6).

A risolvere pertanto la dubbia presenza dell'acido paralattico nell'orina fisiologica, unitamente al mio assistente, Dr. Regolo Moscatelli, abbiamo praticato una serie di ricerche, non lavorando poco materiale come ha fatto Spiro (7), ma sottoponendo, per ogni volta, ad analisi quindici a venti litri d'orina di fresco emessa da più individui, subito dopo forti esercizi muscolari. A questo scopo, con il permesso dell'autorità militare (8), abbiamo raccolto l'orina dei nostri soldati, allorchè in pieno assetto di campagna ritornavano dalle marce di resistenza, e cioè dopo un percorso di venti a venticinque chilometri, il più delle volte preceduto da esercitazioni da campo.

(1) Nencki et Sieber. *Ueber das Vorkommen von Milchsäure in Harn. bei Krankheiten und die Oxydationen in den Geweben Leukämischer.* Journ. f. prakt. Chemie Bd. XXVII, p. 541, 1882.

(2) Salkowski et Leube. Die Lehre vom Harn. p. 125. Berlin, 1882.

(3) Spiro. L. c. p. 118.

(4) Scultzen et Riess. *Ueber acute Phosphorvergiftung und acute Leberatrophie.* Ann. d. Charitékrankenhaus. Bd. XV, p. 1, 1869.

(5) Moers et Muck. L. c.

(6) Wiebel et Simon. *Fleischmilchsäure in Harn eines Trichinösen.* Berich. d. deutsch. Chem. Ges. Bd. IV, p. 139, 1871.

(7) L'autore ha lavorato separatamente l'orina di due individui (*A*, *B*).

A) Orina raccolta nelle 24 ore, dopo aver ballato 4 ore, cc. 1705.

B) Orina raccolta nelle 48 ore, dopo una marcia di 4 ore, con un riposo intermedio di 45 minuti, cc. 3145.

(3) Come già feci in seno alla R. Accademia medica nella seduta del 26 giugno 1887, torno nuovamente ad esprimere, a nome mio e del Dr. Regolo Moscatelli, la nostra gratitudine ed i nostri ringraziamenti al signor Colonnello dell'8° regimento fanteria, il quale con squisita gentilezza, mise a nostra disposizione ogni mezzo, affinchè al ritorno del regimento dalle esercitazioni, ci fosse possibile raccogliere in adatti recipienti, con ordine e regolarità, l'orina dei saldati, avanti che a questi fosse concesso il riposo. *Prof. Colasanti*

Questa orina appena raccolta, veniva versata in grandi capsule di porcellana ed a bagno-maria ridotta a consistenza sciropposa. Quindi per la ricerca dell'acido paralattico (eccezione fatta di lievi modificazioni richieste dal caso) fu sempre fedelmente praticato il metodo indicato dal Salkowski (1) nel suo manuale della chimica dell'orina.

Il corpo che si ottiene dopo l'aggiunta del carbonato di zinco è sempre mescolato ad una sostanza resinosa bruna, appiccaticcia, la quale ne impedisce il disseccamento e la cristallizzazione.

Ad evitare quest'inconveniente, occorso anche nelle ricerche di Spiro (2), abbiamo sottoposto il detto corpo a ripetuti lavaggi con alcool assoluto ed a ripetute cristallizzazioni.

In tal modo abbiamo potuto ottenere un prodotto, il quale posto in un cristallizzatore ed a temperatura ordinaria messo lentamenta ad evaporare in un essiccatore contenente acido solforico anidro, dopo quarantott'ore si scorge che al fondo del vaso si forma una massa bianca, cristallina, lucente, che, osservata al microscopio, appare composta da una miriade di brillantissimi cristalli microscopici bianchi regolari, prismatici, esattamente definiti, di grandezza variabile, non aggruppati fra di loro a cumuli, a rosetta ecc., ma unici, liberi, isolati e perciò del tutto simili a cristalli puri di paralattato di zinco ($C_6H_{10}ZnO_6 + 2H_2O$) descritti dal Wislicenus (3). Infatti, oltre che la loro forma geometrica corrisponde a quella del paralattato di zinco, detti cristalli sono quasi insolubili in alcool assoluto, ma solubilissimi in acqua distillata. Alla temperatura di + 15° C occorre 17,5 di liquido per sciogli̇erne una parte (3). Essiccati prima con acido solforico e poi tenuti per tre ore in una stufa ad aria calda alla temperatura di + 120° C si è potuto calcolare che contengono 15,61 % d' acqua di cristallizzazione.

Da litri 13 d'orina, raccolta dopo una marcia di 24 kilometri,

(1) Salkowski et Leube. L. c. p. 126.

(2) Causa la presenza di questo corpo resinoso che impedisce la cristallizzazione del paralattato di zinco, Spiro dice: « *Ich kann auch nicht mit Gewissheit sagen, ob ich eine kristallisirte Substanz vor mir hatte* ».

(2) J. Wislicenus. *Ueber die isomeren Milchsäuren*, Anal. d. Chem. u. Pharm., Bd. CLXVI, p. 3, 1873.

Idem. *Ueber die optisch-active Milchsäure der Fleischflüssigkeit, die Paramilchsäure*, Bd. CLXVII, p. 308, 1873.

(3) Sperimentando sopra gr. 0,058 di paralattato di zinco occorsero gr. 1,01 di H_2O alla temperatura di + 14° C.

abbiamo estratto gr. 0,480 di paralattato di zinco di cui gr. 0,416 trattati con il metodo di Rose ci hanno fornito gr. 0,13 di ZnS, corrispondenti a gr. 0,0868 di Zn cioè a 20,865 % (1).

Per avvalorare in fine le nostre ricerche, con l'acido paralattico ottenuto dall'orina dopo marcie faticose abbiamo sperimentato la sensibilissima reazione che l'Uffelmann (2) ha adoperato per saggiare le piccole quantità d'acido lattico libero che, per speciali malattie, si sviluppa nelle fermentazioni stomacali (3).

L'identicità dei caratteri del paralattato di zinco studiato dal Wislicenus (4), con quello da noi ricavato dall'orina dopo faticose marce, è prova non dubbia che l'acido fisso, che, secondo il Du Bois-Reymond (5), prevalentemente si forma nei muscoli attivi, entra nel torrente circolatorio; e mentre una parte s'ossida (Spiro), l'altra, inalterata, attraversa il rene e fuoresce con l'orina e forse anche per le glandole sudorifere, inquantochè, come nota Hoppe-Seyler (6) esso acido fu rinvenuto nel sudore delle pazienti affette da febbre puerperale. Facendo poi astrazione degli altri prodotti di metamorfosi regressiva che dai muscoli attivi penetrano nel torrente circolatorio, non è improbabile che l'acido paralattico, allorchè pur'esso in apprezzevole quantità entra nel sangue, possa contribuire a produrre alcuni di quei disturbi, tanto maestrevolmente studiati dal Mosso (7) nel suo recente lavoro sulle leggi della fatica.

(1) Wislicenus ha calcolato per il paralattato 36,75 % di Zn.

(2) Uffelmann. *Die Methoden des Nachweises freier Säuren im Mageninhalt.* Zeitschr. f. Klin. Med. Bd. VIII, p. 392, 1884.

(3) Per riconoscere le piccole quantità d'acido lattico libero che in speciali malattie, si formano nello stomaco, Uffelmann ha adoperato il liquido colorato che si ottiene dalla prova del fenol con il sesquicloruro ferrico.

A 20 cc. d'acqua distillata si mescolano 10 cc. di una soluzione d'acido carbolico al 4 % e quindi vi si aggiungono alcune gocciole d'una soluzione officinale di percloruro di ferro, in modo da ottenere un liquido chiaro di un bel colore blu amatistino. Versando ora sopra una porzione di questo liquido color amatista piccolissime tracce d'acido lattico, (la reazione è sensibilissima fino a 0,1 $^0/_{500}$ d'acido lattico) esso acquista un bellissimo colore giallo chiaro fino al giallo verdastro che con l'aggiunta di poco HCl addiviene grigio acciaio e con un eccesso si scolora.

(4) J. Wislicenus. L. c. Bd. CLXVII, p. 310.

(5) Du Bois Reymond. *De fibrae muscularis reactione.* Berolini, 1859. Monatsbericht der Berliner Academie, p. 288, 1859.

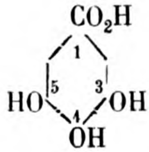
(6) Hoppe-Seyler, Handbuch der Pysiologisch-und Pathotogisch Chemischen Analyse. p. 103. Berlin, 1883.

(7) Mosso. *Sulle leggi della fatica.* Rendiconti della R. Accademia dei Lincei, p. 425, vol. III, fasc. 11°, 29 maggio 1887.

Isomeri dell'acido tannico;

di UGO SCHIFF.

L'acido tannico (digallico), acido monobasico e pentalcoolico, dovrebbe esistere in due modificazioni isomeriche a seconda che nell'acido gallico:



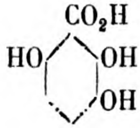
il carbossile di una prima molecola si concatena colla seconda mediante l'ossidrile 3 o 4. Questi due isomeri saranno rassomigliantissimi nelle loro proprietà e non si sa se essi due si trovano nell'acido tannico naturale o nel digallico preparato artificialmente. Un altro isomero dell'acido digallico è stato ottenuto da Boettinger (Berichte 17, p. 1475) sottoponendo l'etere gallico all'azione dell' acido solforico in presenza di acido gliossilico o piruvico, i quali ultimi non entrano a far parte del nuovo composto. Quest'acido è parimente pentalcoolico, ma esso non si sdoppia più in acido gallico. Non è deciso se esso è mono- o bi- basico. Se fosse bibasico, allora, a seconda del modo di formazione e del suo portamento, esso potrebbe forse costituire un isomero degli acidi digallici

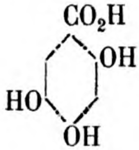
$$\begin{array}{l} C_6H_2.(OH)_2.CO_2H \\ | \\ C_6H.(OH)_3.CO_2H \end{array}$$

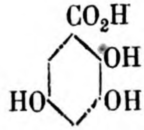
Acidi digallici monobasici, ma essaalcoolici potrebbero ancora esistere della costituzione:

$$CO\begin{cases} C_6H(OH)_3.CO_2H \\ C_6H_2(OH)_3 \end{cases}$$

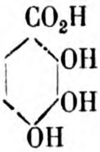
Altri nove isomeri monobasici e pentalcoolici dell'acido digallico sarebbero da derivarsi dai tre acidi ossidrochinonocarbonici:



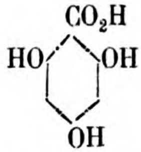




ed altri ancora derivati dai due acidi :



Ac. pirogallocarbonico
(3 isomeri)



Ac. floroglucicarbonico
(2 isomeri)

È di quest'ultimi ch'io intendo dare qualche cenno nella presente nota.

L'anidride carbonica fu introdotta nel pirogallol e nella floroglucina, applicandovi il metodo di Senhofer e Brunner (Monatshefte I, p. 474) modificato da Will e Albrecht (Berichte 17, p. 2098) e da Will (Berichte 48, p. 323), scaldando cioè queste triossibenzine con acqua e bicarbonato potassico. Dietro le mie osservazioni si ottiene di primo acchito un prodotto meno colorato ed anche in quantità maggiore, se durante l'ebollizione si fa passare una corrente di gas carbonico attraverso una serie di palloncini, comunicanti fra di loro mediante un sistema di tubi e caricato ognuno di non più di 5 a 10 gr. di triossibenzina. La rendita in acido è del 90 per cento all'incirca della triossibenzina impiegata.

Acido dipirogallocarbonico.

L' acido pirogallocarbonico cristallizzato dall' alcool acquoso e disseccato nel vuoto si comporta ad alta temperatura in un modo analogo all'acido gallico. A seconda che i tubicini colla sostanza si scaldano rapidamente o lentamente si possono osservare dei punti di fusione oscillanti tra 206-208° o tra 215-220°. Coll'acido gallico osservai differenze tali nei limiti assai più larghi 215-245°. Nei due casi gli acidi si decompongono nella fusione.

Se in matraccini si sospende l' acido pirogallocarbonico nel-

l'ossicloruro fosforico sino alla consistenza di una poltiglia abbastanza fluida, la reazione comincia dopo qualche tempo già a freddo con sviluppo di gas cloridrico. L'operazione viene condotta in modo da scaldare a bagno di acido solforico e nello spazio di 6 a 7 ore sino a 80-90°. Allora lo sviluppo di gas carbonico s'è fatto debolissimo e la massa si rappiglia col raffreddamento in una sostanza rossastra, elastica e difficile a polverizzare. Essa viene divisa grossolanamente ed estratta più volte coll'etere anidro, per eliminare l'eccesso di ossicloruro; poi la si pone a poco per volta nella quantità decupla di acqua mantenuta fredda ed alla fine si aggiunge il terzo del volume di acido cloridrico concentrato.

Il liquido rinchiudente acido cloridrico e fosforico non tiene sciolto che pochissimo del prodotto della reazione.

Il prodotto greggio solidificato e triturato nel mortajo viene sul filto lavato con acido cloridrico, poi con poca acqua e quindi si dissecca sopra mattoni e finalmente nel vuoto sopra la calce. Per l' ulteriore purificazione la sostanza viene sciolta in poco alcool e la soluzione allungata d' acqua viene precipitata coll' acido cloridrico concentrato. Se la sostanza, lavata coll'acido cloridrico, rinchiude ancora delle quanlità notevoli di acido fosforico, allora questa operazione deve essere fatta una seconda volta.

L'acido dipirogallocarbonico è una polvere giallastra di sapore astringente. Ben disseccato esso si scioglie difficilmente nell'acqua; ma la soluzione ha luogo facilmente se l' acido si fa prima gonfiare nell'alcool. A bollore la soluzione acquosa sviluppa dell'acido carbonico e cessato tale sviluppo, la soluzione non rinchiude altro che pirogallol. La soluzione acquosa ha quasi tutte le proprietà di quella dell'acido tannico; precipita cogli alcaloidi, cogli acidi minerali e coi sali, coagula l'albumina e la colla, scolora la tintura d' iodio ecc. Con tracce di una soluzione allungata di cloruro ferrico si ha una colorazione violetta debole; essa è alquanto più intensa in presenza di solfato ferroso, il quale ultimo però non dà nessuna reazione per se solo. Con più grande quantità di cloruro ferrico la colorazione violetta passa rapidamente in bruno. Sciolto nell' acido solforico concentrato ed aggiuntavi una traccia di acido nitrico fumante si ha una colorazione dell'acido in rosso ciliegio, ma non più quella violetta che in tale congiunzione dà l' acido pirogallocarbonico. Nelle medesime condizioni l'acido tannico fa nascere un prodotto d'ossidazione di colore giallo bruno sudicio.

La composizione dell' acido dipirogallocarbonico è quella dell'acido digallico $C_{14}H_{10}O_9$, come risulta dalle seguenti analisi:

		sostanza		ac. carbonico	acqua
I.	gr.	0,2496	diedero	0,4744	0,0864
II.	»	0,2532	»	0,4847	0,0807
III.	»	0,2300	»	0,4384	0,0745
IV.	»	0,2122	»	0,4025	0,0636

e perciò in 100 parti :

	I	II	III	IV	media	calcolato
C	51,85	52,16	51,98	51,73	51,94	52,17
H	3,84	3,54	3,60	3,33	3,57	3,10

L'acetato baritico dà con la soluzione idralcoolica dell' acido dipirogallocarbonico un precipitato fioccoso , che si ossida lentamente all'aria assumendo colore rossastro, all'incirca come il tannato baritico. Raccolto rapidamente e disseccato nel vuoto, il sale si presenta in forma di polvere grigiastra terrosa.

Gr. 0,2338 diedero 0,709 di $BaSO_4$ = 0,0417 Ba = 17,79 %

Ba $(C_{14}H_9O_9)_2$ richiede Ba = 17,58 %

L'acido dipirogallocarbonico si scioglie facilmente nell' anidride acetica. Si scalda la soluzione durante poche ore a ricadere e dopo raffreddamento si versa la soluzione, a goccia a goccia ed evitando riscaldamento, in un eccesso di acqua. Una parte soltanto del derivato acetico si separa spontaneamente; la maggior parte si depone soltanto dopo aggiunta di acido cloridrico concentrato.

Il composto si separa in forma di polvere bianca , la quale allo stato umido si scurisce facilmente. Nell' aspetto si distingue moltissimo dall' acido pentacetotannico bianchissimo e cristallino, ma la composizione è la medesima:

		sostanza		$Mg_2P_2O_7$		Acetile
I.	gr.	0,4900	diedero	0,2544	=	0,196
II.	»	0,4130	»	0,2061	=	0,1596
III.	»	0,4444	»	0,2371	=	0,183

da questi valori si calcola per 100 parti :

	I.	II.	III.	$C_{14}H_5.Ac_5O_9$
Acetile	40,0	38,7	41,3	40,4

Il sale baritico ed il derivato acetico dimostrano perciò essere l'acido dipirogallocarbonico un acido monobasico e pentalcoolico.

Etere pirogallocarbonico

W. Will ed E. Albrecht (l. c. p. 2100) prepararono questo etere servendosi di un metodo, ch'io avevo proposto anni addietro per la preparazione dell' etere gallico. Essi non raggiunsero che una rendita esigua, cioè dai 5 ai 10 per cento, senza potersene dare ragione. Ma la ragione deve essere cercata nel fatto, che l'acido pirogallocarbonico trattato con gas cloridrico in soluzione alcoolica calda, si scompone per la maggior parte con eliminazione di gas carbonico. Saturandosi di acido cloridrico la soluzione alcoolica *fredda*, allora una parte dell'acido si separa. Si scalda allora in vaso chiuso durante 2 a 3 giorni a 60-70° sino a che tutto si sia nuovamente disciolto, si concentra poi a bagno maria, si aggiunge carbonato baritico in eccesso, si dissecca, si polverizza e si estrae coll'etere. La soluzione eterea abbandona coll' evaporazione il pirogallocarbonato etilico in forma di una massa bianca cristallina, la quale allo stato anidro fonde a 102°. La rendita è del 60 per cento dell'acido impiegato.

L'analisi dava:

54,87 % C e 5,28 % H
calcolato 54,54 % C e 5,05 % H

Scaldandosi questo etere con carbonati o bicarbonati alcalini esattamente nelle medesime condizioni, in cui l'etere gallico fa nascere dell'acido ellagico, allora non si forma niente di un composto simile. Si sa che l'acido pirogallocarbonico scaldato coll' acido solforico non dà nemmeno acido rufigallico, distinguendosi in questo dall'acido gallico.

Acido difloroglucicarbonico

Trattato coll'ossicloruro fosforico, l' acido floroglucicarbonico si comporta in un modo differente dei suoi isomeri conosciuti. Si osserva cioè ben tosto una colorazione rossa intensa, anche quando l'operazione viene eseguita a temperatura media od in un' atmosfera di gas carbonico. La colorazione perciò non è dovuta nè all'influenza del calore, nè ad un'ossidazione. Il prodotto della reazione viene estratto coll'etere e poi decomposto coll'acqua ed ag-

giunto di acido cloridrico. Se nell'operazione primitiva la temperatura non s' è alzata al di là dei 80-90°, allora si ottiene una massa rossa, quasi completamente solubile nell'acqua, dalla quale si separa di nuovo mediante l'aggiunta di acido cloridrico concentrato. La sostanza secca è di colore rosso bruno, amorfa, alquanto igroscopica, facilmente solubile nell'acqua e nell' alcool, possiede quasi tutte le proprietà tipiche dei tannini ed anche la medesima composizione:

Gr. 0,2135 diedero gr. 0,4059 CO_2 e 0,0607 H_2O.

	trovato	calcolato
Carbonio	51,85	52,17
Idrogeno	3,16	3,10

Il sapore della soluzione acquosa dell' acido difloroglucicarbonico è meno astringente che non quello dei suoi isomeri conosciuti. Non dà colorazione col cloruro ferrico, nè si colora la sua soluzione solforica se vi si aggiunge una traccia di acido nitrico fumante.

L'acido difloroglucicarbonico scaldato coll' anidride acetica dà luogo ad eliminazione di acqua ed alla formazione di ulteriori anidridi. I derivati acetici, non peranco abbastanza studiati, rinchiudono meno del 30 % di acetile.

Nell'ebollizione coll' acido solforico allungato l' acido in parte si sdoppia, ma in parte passa in una sostanza rossa solubile nell'alcool e negli alcali, la quale sostanza sembra parimenti essere un'ulteriore anidride. Lo stesso corpo od almeno un corpo assai simile si forma, in più grande quantità e con eliminazione di acqua, se si scalda l' acido a circa 150°. Le proprietà generali di queste anidridi sono quelle dei *flobafeni* di cui sembra presentarsi qui il prototipo più semplice. Tentativi di sdoppiamento dimostrano che l'eliminazione di acqua nella formazione di questo corpo rosso non è la conseguenza di una ulteriore concatenazione eterea; pare che si tratti di una concatenazione dei nuclei, così che questi corpi flobafenici sarebbero piuttosto degli analoghi dell'acido rufigallico. Sino ad ora le analisi non mi condussero a resultati soddisfacenti. Ora sono occupato di purificare questi corpi ulteriormente e spero di poterli avere di una composizione costante.

In fine mi è un dovere aggradevole di menzionare, che il signor Dr. E. Giustiniani mi ha assistito con vero zelo nella esecuzione del presente lavoro.

Firenze. Istituto di studii superiori.

Anidridi dell'acido cresotico;

di UGO SCHIFF.

(dietro esperimenti eseguiti dal Dr. G. Bargioni)

Alcuni anni fa, facendo agire l'ossicloruro fosforico sull'acido protocatechico, ottenni un vero analogo dello acido digallico (Gazzetta chim. ital. XIII, p. 90), mentre l'acido orsellico diede, nelle medesime condizioni, un composto azzurro rinchiudente del fosforo, l'acido fosforsellico (l. c. XIV, p. 461). Coll'acido paraorsellico ottenni nel medesimo modo l'acido parafosforsellico verde. Emisi allora il dubbio, se il radicale metile, che gli acidi orsellici rinchiudono in più dell'acido protocatechico, non potesse avere una qualche funzione in quel portamento eccezionale. In questo caso gli acidi cresotici ed il salicilico che differiscono parimente di un metile, potrebbero forse mostrare la stessa differenza di comportamento quanto gli acidi orsellico e protocatechico:

$$C_6H_4 \begin{cases} OH \\ CO_2H \end{cases} \qquad\qquad C_6H_3 \begin{cases} (OH)_2 \\ CO_2H \end{cases}$$

ac. salicilico — acido protocatechico

$$C_6H_3 \begin{cases} CH_3 \\ OH \\ CO_2H \end{cases} \qquad\qquad C_6H_2 \begin{cases} CH_3 \\ (OH)_2 \\ CO_2H \end{cases}$$

acidi cresotici — ac. orsellici

Due anni fa all'incirca ho invitato il Dr. G. Bargioni a preparare degli acidi cresotici, per esaminarli in questa direzione e mi valgo di quest'occasione per dare qualche cenno intorno ai resultati raggiunti.

Il paracresolo, trattato col metodo di Kolbe, diede un acido cresotico fus. a 148-149° (non corr.) e cristallizzato in lunghi aghi giallastri, probabilmente l'acido α cresotico o paraomosalicilico della costituzione $C_6H_3.\overset{1}{CH_3}.\overset{4}{OH}.\overset{5}{CO_2H}$. Trattato coll'ossicloruro fosforico a 50-60°, non si osservò nessuna colorazione intensa. Il prodotto della reazione fu decomposto coll'acqua, lavato colla medesima e poi fatto bollire coll'alcool. La parte solubile nell'alcool rimane coll'evaporazione in forma di una sostanza gialla amorfa, la quale più volte

sciolta nell'alcool e frazionatamente precipitata coll'acqua, non si presentò in forma migliore. Principia a rammollire verso 100°, ma è completamente liquida soltanto a 130°, senza mostrare un punto di fusione bene marcato. Nella analisi dimostra rinchiudere:

69,43 % C e 4,43 % H

La parte principale del prodotto primitivo è insolubile nell'alcool. Ha lo stesso aspetto della sostanza solubile, ma rammollisce soltanto dai 215° per essere liquido soltanto verso 250°. Rinchiude :

70,09 % C e 4,84 % H.

Ammettendosi che la condensazione dell'acido cresotico principia coll'unione di 2 mol. e che poi si congiungono parecchie molecole della dicresotide così formata, allora si tratterebbe dei seguenti termini $nC_8H_8O_3-(n-1)H_2O$:

Dicresotide	$C_{16}H_{14}O_5$	con	67,13	C	e	4,89	H
Tetracresotide	$C_{32}H_{26}O_9$	»	69,39	C	e	4,66	H
Essacresotide	$C_{18}H_{38}O_{13}$	»	70,07	C	e	4,62	H
Ottocresotide	$C_{64}H_{50}O_{17}$	»	70,45	C	e	4,59	H

La parte solubile nell'alcool è senza dubbio della tetracresotide. L'analisi non dà un sufficiente criterio riguardo alla formola della parte insolubile, ma parla piuttosto in favore di quella della essacresotide.

L'essacresotide (?) trattata coll'alcool ammoniacale a 160° in tubo chiuso dà, dopo evaporazione del solvente, un prodotto principale cristallino e solubile nell'acqua (cresotato ammonico) mentre che si forma assai meno di un'altra sostanza cristallina, poco solubile nell'acqua, ma solubilissima nell'alcool. Più volte cristallizzata da quest'ultimo, si ottengono aghi appena colorati, sottili, fus. a 176° (non corr.) che costituiscono la

$$\alpha \textit{ cresotamide } C_6H_3.\overset{1}{C}H_3.\overset{4}{O}H.(\overset{5}{C}O.NH_2)$$

Azoto trovato 9,5 % calcolato 9,3 %.

Facendo bollire l'essacresotide coll'anilina, lavando poi il prodotto prima coll'acido acetico allungato, poi coll'acqua e cristallizzando il residuo dall'alcool si ottiene la

$$\alpha \textit{ cresotanilide } C_6H_3.CH_3.OH.(CO.NH.C_6H_5).$$

Aghi bianchi, solubili nell'alcool e fusibili a 52°:

Azoto trovato 6,04 % Calcolato 6,16 %.

Il cresolo liquido (orto e meta) trattato col sodio e l'anidride carbonica, dopo parecchie cristallizzazioni del prodotto, diede un acido fusibile tra 166 e 171°, probabilmente una miscela dei due acidi:

$\overset{1}{C_6H_3}.\overset{3}{CH_3}.\overset{4}{OH}.CO_2H$	$\overset{1}{C_6H_3}.\overset{2}{CH_3}.\overset{3}{OH}.CO_2H$
fonde a 177°	fonde a 164°

Ma anche questi acidi bolliti coll' ossicloruro di fosforo non diedero composti coloranti, ma soltanto delle anidridi, aventi le proprietà e la composizione di quelle or ora menzionate. Gli acidi rimanenti nelle acque madri e rinchiudenti senza dubbio ancora altri termini isomeri, non diedero neppure nulla di rassomigliante all'acido fosforsellico.

Dietro questi saggi diviene meno probabile, che i gruppi metile degli acidi orsellici partecipino alla formazione degli acidi fosforsellici. Ma più probabile è che parecchie molecole di acido orsellico si concatenino mediante residui dell'acido fosforico, mentre che nel tempo stesso si ha pure unione eterea di queste stesse molecole fra di loro, come io l' aveva già ammesso nella formola dell'acido fosforsellico, proposta nella memoria sopracitata.

Firenze. Istituto di studj superiori.

Azione del fluoruro di silicio sulla china sciolta in liquidi diversi;

nota del Dr. Ing. ALFREDO CAVAZZI.

È noto che 4 volumi (2 molecole) di ammoniaca si uniscono chimicamente con 2 volumi (1 molecola) di fluoruro di silicio, generando un corpo solido bianco $(AzH_3)_2SiFl_4$ poco studiato, e pel quale non si è anche proposto o trovato un nome adatto. La produzione di questo composto è istantanea, ed offre un bello esempio dimostrativo della semplicità dei rapporti che sempre si rile-

vano fra i volumi dei composti aeriformi che prendono parte ad un fenomeno chimico.

L'idrogeno fosforato alla temperatura ordinaria non forma col fluoruro di silicio il composto corrispondente a $(AzH_3)_2SiFl_4$, e i due gas mescolati non soffrono alterazione; onde mi persuasi che avrei fatto tentativi molto probabilmente senza successo esperimentando coll'idrogene arsenicale che presenta caratteri basici anche più deboli del fosfuro di idrogeno gassoso.

Da questi fatti presi argomento per provare se gli alcaloidi naturali, agendo col fluoruro di silicio si comportassero in modo uguale o simile all'ammoniaca.

Col presente lavoro riferisco sui risultamenti ottenuti nell'assaggio della chinina.

L'apparecchio costruito per svolgere il fluoruro di silicio consiste di un matraccio di vetro nel quale si introduceva un miscuglio formato di gr. 10 di fluoruro di calcio, di gr. 20 di vetro, ridotti entrambi in polvere finissima, e di 80 cent. cub. di acido solforico concentrato. Il miscuglio non venne mai portato ad una temperatura superiore a 90°. Il fluoruro di silicio dal matraccio passava entro tubo pieno di piccoli pezzi di vetro, e riscaldato a 350° circa con sei fiamme a gas. Uscendo da questo il gas entrava in un secondo tubo contenente vetro pesto bagnato con acido solforico concentrato. All' estremità anteriore era innestato un tubo piegato a squadra con una delle branche in posizione discendente, la quale poi giungeva nel matraccio contenente la soluzione di chinina, senza però toccare il liquido colla sua parte estrema inferiore.

Anzi tutto è a dire che la chinina perfettamente anidra, e allo stato solido, non si unisce col fluoruro di silicio. Lasciando per un giorno mezzo grammo di questo alcaloide, ridotto in polvere finissima, al contatto di detto gas, la chinina non patisce alterazione, e conserva il grado suo ordinario di solubilità, mentre i composti che essa forma col fluoruro di silicio sono invece solubilissimi nell'acqua.

Il qual effetto mi fece conoscere la necessità di operare sulla chinina anidra allo stato di soluzione. Ma conviene sapere e riflettere che il fluoruro di silicio ha di sua propria natura una forte tendenza a trasmutarsi in acido fluosilicico, tanto che esso agisce energicamente su molti composti organici che, oltre il carbonio, contengono idrogene e ossigene. Knop e Wolf trovarono che l' alcool assoluto cimentato col fluoruro di silicio fornisce un miscuglio

di silicato tetraetilico e di acido fluosilicico. Dal canto mio ho osservato che l'etere ben secco, posto a lungo contatto del medesimo gas, dà nascimento ad acido fluosilicico e ad un etere silicico che rimane sciolto nell' ossido di etile, e che per evaporazione cede della silice in forma di piccole squame lucide e trasparenti.

Per tali effetti, senza dubbio notevolissimi e interessanti nello studio delle trasformazioni di questi e di molti composti organici per opera del fluoruro di silicio, fui condotto a scegliere, quale solvente più opportuno della chinina, il solfuro di carbonio.

Entro matraccio di vetro della capacità di 400 cent. cub. circa introdussi gr. 1 di chinina anidra sciolta in 60 cent. cub. di solfuro di carbonio distillato di recente dopo averlo agitato a lungo entro bottiglia di vetro col decimo del suo volume di acido solforico concentrato. Alla distanza di cent. dalla soluzione feci arrivare l'estremità del tubo da cui usciva la corrente di fluoruro di silicio. Scuotendo pian piano il matraccio contenente la chinina, non tarda molto a formarsi una sostanza di apparenza quasi gelatinosa, la quale contiene tutta la chinina messa in opera. L'eccesso del gas sposta l'aria e riempie il matraccio. A questo punto dell'operazione, si chiude il recipiente con tappo e si agita fortemente per quindici minuti. Con un soffietto si scaccia dal matraccio il fluoruro eccedente: si versa la sostanza sopra un filtro, la si lava con solfuro di carbonio, poscia si comprime fra carta sciugante, e finalmente si priva di tutto il solvente nel vuoto che bisogna rinnovare più volte, o in stufa a 100°.

In questo modo si ottiene una sostanza bianca, amorfa, leggiera, insolubile nel solfuro di carbonio e nell'etere: solubilissima invece nell'acqua colla quale si trasforma in acido silicico che in maggior parte resta disciolto, e in fluosiliciuro di chinina. A temperatura alquanto elevata fonde, indi si decompone con svolgimento di fluoruro di silicio e poscia di vapori di un bel colore rosso carmino, come avviene in uguali condizioni di quasi tutti i sali di chinina. Coll'acido solforico concentrato dà solfato di chinina e fluorure di silicio che si svolge con effervescenza. All'aria umida lentamente si altera, diviene gommoso convertendosi in fluosiliciuro di chinina.

Per l'analisi ho sciolto tutta la sostanza ricavata da gr 1 di chinina in 40 cent. cub. di acqua e poscia filtrato, perchè una parte di silice idrata si depone. Al liquido ho aggiunto cloruro di bario. La presenza di questo sale non precipita il resto della silice. Dopo alcune ore raccolsi il fluosiliciuro di bario su feltro,

lo lavai prima con acqua, dopo con alcool, e seccai a 100°. La soluzione separata dal fluosiliciuro di bario fu resa acida con qualche goccia di acido cloridrico, indi svaporata a secco col bagno maria. Ripresi il residuo con acqua similmente acidulata, e feltrai di nuovo. Sul filtro rimase la silice, a cui aggiunsi quella più sopra menzionata. Dal liquido filtrato mediante l'ammoniaca si può ricavare quasi per intero la chinina che venne sottoposta all'azione del fluoruro di silicio.

La quantità di chinina, di fluosiliciuro di bario e di silice che con tale procedimento si ricavano dalla sostanza in discorso, mettono in chiaro che la sua composizione non risponde nè alla formola $C_{20}H_{24}Az_2O_2.SiFl_4$ nè alla formola $C_{20}H_{24}Az_2O_2.2SiFl_4$. Essa molto probabilmente non è che un miscuglio di questi due composti, il primo dei quali corrisponde a $(AzH_3)_2SiFl_4$, essendo la chinina una base biacida. Nè si può supporre che il fluoruro di silicio intacchi la chinina sciolta nel solfuro di carbonio con tanta energia da convertirla parzialmente in fluosiliciuro con separazione di silice; nel qual caso l'alcaloide perdendo ossigene dovrebbe trasformarsi in parte in altri prodotti che non sarebbero forse più atti a rigenerare la chinina pel semplice contatto coll'acqua.

Fluosiliciuro neutro di chinina $(C_{20}H_{24}Az_2O_2)H_2SiFl_6$

Non è a mia cognizione che altri chimici abbiano studiato i fluosiliciuri degli alcaloidi naturali.

Rispetto alla chinina dirò che sciogliendo insieme con acqua delle quantità di questa base biacida e di acido fluosilicico corrispondenti ai loro pesi molecolari, e svaporando a secco alla temperatura di 100°, si ottiene fluosiliciuro neutro di chinina. Non è però questo il processo più comodo, nè quello che fornisce il sale nella forma più bella e fisicamente meglio definita. Gli effetti migliori si hanno operando nel modo che sono per dire.

Si scioglie entro matraccio di vetro gr. 1 di chinina anidra in 50 cent. cub. di alcool assoluto, e a poco distanza dalla superficie del liquido si fa giungere l'estremità del tubo da cui esce il fluoruro di silicio. Man mano che questo gas si immedesima col solvente, la chinina si depone in forma di fiocchi bianchi costituiti di fluosiliciuro neutro. Seguitando l'azione del gas il corpo precipitato scompare, cambiandosi in fluosiliciuro acido, onde si ottiene una soluzione limpida e fluorescente. Durante l'operazione è necessario scuotere pian piano e di *continuo* il matraccio, altrimenti

il fluosiliciuro neutro che da principio si forma, s'agglomera e si attacca al fondo del recipiente, rendendo troppo lento il disciogliersi della detta sostanza nell'eccesso di acido fluosilicico che si genera a detrimento dello spirito.

Tosto che il precipitato è scomparso, si versa la soluzione alcoolica di fluosiliciuro acido entro capsula, e si porta a 40° circa. Agitando con bacchetta di vetro il fluosiliciuro acido di chinina, ad un tratto si decompone e lascia deporre il fluosiliciuro neutro bianco e granuloso. Dopo raffreddamento il sale viene raccolto su feltro, lavato con alcool assoluto, compresso fra carta sciugante e privato di tutto lo spirito nel vuoto o esponendolo per 1 ora in stufa a 100°. Così operando, da gr. 1 di chinina si ritrae in media un grammo di fluosiliciuro neutro.

Volendo il sale in cristalli piccolissimi ma pur visibili senza l'aiuto del microscopio, fa d'uopo sciogliere gr. 1 chinina in quantità doppia di alcool, cioè in 100 cent. cub. e operare come s' è detto sopra, ma senza agitare con bacchetta di vetro entro cui siasi versata la soluzione acida di fluosiliciuro. Sulle pareti della capsula di vetro entro cui siasi versata la soluzione alcoolica di fluosiliciuro acido, appariscono dopo poco tempo cristallini brillanti di fluosiliciuro neutro.

Il fluosiliciuro neutro di chinina è un corpo bianco, granuloso, formato di piccolissimi cristalli, insolubili nell'etere, nel solfuro di carbonio; pochissimo solubile nell'alcool assoluto alla temperatura ordinaria e un poco più nell'alcool bollente, da cui si separa quando il liquido si raffredda. É invece solubilissimo nell'acqua, e le soluzioni allungate sono molto fluorescenti, e svaporate sino a perfetta secchezza dànno inalterato il fluosiliciuro neutro che non perde fluoruro di silicio nel vuoto nè a 100° e si comportano come le soluzioni di sostanze gommose: seccato nel vuoto il sale resta in forma di sostanza solida, senza colore, non cristallina, trasparente e fragilissima. All'aria assorbe umidità e diviene gommoso e appiccicante, ma non liquido alla maniera dei corpi diliquescenti. Al colore questo sale fonde, indi si decompone svolgendo prima fluoruro di silicio e dopo vapori catramosi di color cremisi. Al contatto dell'acido solforico concentrato si produce solfato di chinina, svolgendosi ad un tempo fluoruro di silicio con forte effervescenza.

La soluzione di fluosiliciuro di chinina precipita il bario dalle sue soluzioni saline alla stessa maniera, e fors'anche più completamente, dell'acido fluosilicico, e quindi può in qualche caso tor-

nare comoda e utilissima nelle ricerche di chimica analitica, quando i sali di bario derivino da acidi che formano colla chinina composti parimenti solubili.

Ho provato eziandio che la chinina sciolta nell' etere , sotto l'azione del fluoruro di silicio, fornisce un precipitato bianco fioccoso costituito pur esso di fluosiliciuro neutro.

L'analisi quantitativa di questo sale e molto semplice e breve. Si scioglie del fluosiliciuro neutro nell'acqua, si evapora, si secca completamente il sale a 100° e si pesa. Si scioglie questo in acqua e s'aggiunge cloruro di bario. Dalla quantità di fluosiliciuro di bario si desume quella dell'acido fluosilicico, onde la chinina resta determinata esattamente per differenza o anche direttamente e con sufficiente approssimazione ritraendola dal liquido feltrato.

Porterebbe pure il pregio di fare esperimenti intorno all' azione fisiologica del fluosiliciuro neutro di chinina , non essendo improbabile che a piccole dosi possa agire ad un tempo come febrifugo e antisettico.

Frattanto le cose dette in questa breve nota non mi sembrano del tutto prive di importanza, la quale si farà più manifesta quando questi studi saranno estesi agli altri alcaloidi naturali , e in genere ai composti organici a funzione basica, senza escludere inoltre tutte le altre sostanze che il fluoruro di silicio può modificare e trasformare. Argomento vastissimo di ricerche su cui mi compiaccio di aver chiamata l'attenzione dei chimici, non che indicata e agevolata la via da percorrere.

Sulla teoria dei liquidi;

nota

del Dr. GIOVAN PIETRO GRIMALDI.

In un recente scritto comparso nel primo fascicolo del secondo volume della « Zeitschrift für physik. Chemie » il sig. Konowalow fa alcuni appunti al mio lavoro sopra alcune equazioni della teoria dei liquidi (1) pur accettandone implicitamente i concetti fondamentali. Mi sia permesso di risponderVi brevemente.

Nel lavoro suddetto io dimostrai : non potersi ammettere in generale che nel riscaldare un corpo ad eguali aumenti di temperatura corrispondano lavori eguali di dilatazione, come avevano ammesso prima Heen e poi Konowalow; che tale ipotesi è sensibilmente vera per piccoli riscaldamenti, ma si allontana tanto più dalla realtà quanto maggiore è l'aumento di temperatura, e quanto più dilatabile è il liquido , e che fra limiti estesi di temperatura non danno risultati esatti le equazioni teoretiche che si fondano sopra la detta ipotesi, fra le quali quella

$$\beta_t = \frac{\beta_0 T_t}{T_0(1-kt)^3} \qquad (1$$

precedentemente data dal Konowalow.

Nella verifica della detta equazione io ebbi dei valori calcolati di β_t che differivano molto da quelli da me determinati per l'etere, il cloroformio e l'idruro d'amile, onde ne conclusi « *l'equazione in parola si verifica in modo abbastanza inperfetto e fra limiti troppo ristretti perchè possa venire accettata* ».

Ora il Konowalow osserva nel suo scritto che le conclusioni mie erano fondate sopra un errore numerico. È bensì vero che un

(1) Modica, tip. Avolio 1887 e Zeitschrift für physik. Chemie t. I, p. 550.

errore s' infiltrò nella scelta del modulo k necessario per il calcolo di β_t, ma esso non fu tale da dover modificare *in alcun modo* le conclusioni precedentemente stabilite. Pure accettando i valori k e di β_t dati da Konowalow, per l' etere i valori calcolati differiscono da quelli osservati del 30 % del valore medio; per l'idruro d'amile del 35 %. Tali differenze mi pare autorizzino la mia conclusione sopra riportata.

È vero che per il cloroformio il valore di β_t calcolato dal Konowalow va di accordo con quello sperimentale, però tale valore è inesatto, perchè fondato sopra un errore tipografico occorso nella edizione tedesca della mia nota (1).

Accettando il valore $k = 0{,}00124$ dato da Konowalow i risultati esatti sono i seguenti:

Cloroformio

	β_t	
t	osservato	calcolato
0°	0,000101	—
60°	0,000204	0,000155

e la differenza è uguale al 28 % del valore medio

Il Konowalow dice che tali differenze erano da attendersi perchè i liquidi da me cimentati non verificano l'equazione di Mendelejeff e se, si calcola il modulo di dilatazione alle diverse temperature, non si hanno valori costanti di questo, ma valori che crescono rapidamente con la temperatura.

Ciò era stato da me dimostrato parecchi anni fa in un precedente lavoro (2) ove a p. 83 è riportata la tabella dei valori di k alle diverse temperature, ora riprodotta dal Konowalow; e poichè l'equazione di Mendelejeff è fondata sopra l'ipotesi sopra accennata, parmi che questo sia un argomento di più per dimostrare come non valga fra limiti estesi di temperatura, ciò che formava l'oggetto della mia nota.

Nel mio studio sulla teoria dei liquidi ammettevo come la

(1) Fu stampato $t = 100°$ invece di $t = 60°$, come era scritto nell'edizione italiana. Il Konowalow si sarebbe accorto di tale errore tipografico se avesse consultato i miei precedenti lavori, dove sono riferite le ricerche sperimentali, o i sunti che di tali lavori sono apparsi nei Beiblätter.

(2) Sulla dilatazione termica dei liquidi a diverse pressioni; I[a] memoria: Atti dell'Accademia Gioenia di Scienze naturali di Catania; Serie III vol. XVIII.

più semplice delle ipotesi attendibili, che il lavoro corrispondente ad eguali aumenti di temperatura cresce proporzionalmente alla medesima. Il Konowalow, avvicinandosi al mio ordine di idee, in questo scritto ammette che il lavoro di dilatazione fra limiti estesi di temperatura varii con la stessa legge del coefficiente di dilatazione e giunge alle due equazioni:

$$v = \frac{1 - kt}{1 - 2kt} \qquad (2$$

$$\beta_t = \frac{\beta_0 T(1 - kt)}{T_0(1 - 2kt)^3}. \qquad (3$$

La prima di queste due equazioni dà risultati sufficientemente esatti per l'etere solforico e l'idruro d'amile, ma sembra sia inapplicabile al cloroformio. Con la (3 si hanno, secondo Konowalow, i risultati seguenti

Etere			Idruro d'amile		
	β_t			β_t	
t	osservato	calcolato	t	osservato	calcolato
0°	0,000207	—	0°	0,000229	—
100°	0,000632	0,000670	100°	0,000714	0,000762

Le differenze, come si vede non sono trascurabili e, come ora dimostrerò , maggiori di quelle che si hanno accettando la mia ipotesi.

Dall'equazione delle dilatazioni da me data

$$v_t = \frac{v_0}{1 - k_1 t - k_2 t^2} \qquad (4$$

si ha per il coefficiente vero di dilatazione

$$\frac{1}{v_0}\frac{dv_t}{dt} = \frac{k_1 + 2k_2 t}{[1 - k_1 t - k_2 t^2]^2} \qquad (5$$

che mi sembra non presenti quella grande complicazione che vi trova il Konowalow.

Per ottenere l'equazione corrispondente alla (3 basta sostituire in quella del Dupré (1).

$$\frac{T_t \alpha v_t}{\beta_t v_o} = \frac{T_o \alpha_o}{\beta^o} \qquad (6$$

i valori di $\alpha = \frac{1}{v_o} \frac{dv_t}{dt}$, α_o, e v_t dati dalla (4 e (5.

Si ottiene in tal caso

$$\beta_t = \frac{\beta_o T_t (k_1 + 2k_2 t)}{T^o k_1 (1 - k_1 t - k_2 t^2)^3} \qquad (7$$

Paragonando la (7 coi risultati dell'esperienza si ha la seguente tabella

Etere			Idruro d'amile		
	β_t			β_t	
t	osservato	calcolato	t	osservato	calcolato
0°	0,000207	—	0°	0,000229	—
100°	0,000632	0,000657	100°	0,000714	0,000743

Come si vede le differenze fra i valori osservati e calcolati sono notevolmente più piccole di quelle che si hanno con nuova equazione di Konowalow. Per il cloroformio per il quale il Konowalow non dà alcun valore per la sua equazione, con la mia si hanno delle differenze piuttosto notevoli (2) ciò che era da sospettarsi, perchè la (7 è ricavata dalla (6 la quale si verifica bene per l'etere solforico e per l'idruro d'amile e non dà risultati soddisfacenti per il cloroformio, ciò che venne da me dimostrato e verosimilmente spiegato nel citato lavoro (3).

Riassumendo, mi pare aver dimostrato che tutte le conclusioni contenute nella mia nota « sopra alcune equazioni della teoria dei liquidi » sono esatte e che la ipotesi da me fatta sulla legge di variazione del lavoro di dilatazione con la temperatura, è in modo soddisfacente d'accordo coi fatti sperimentali.

Istituto fisico della R. Università di Palermo, marzo 1888.

(1) Grimaldi—Sulla dilatazione ecc. II[a] memoria; *Gazzetta Chimica italiana* t. XVI, 1886.

(2) Cloroformio

	β_t	
t	osservato	calcolato
0°	0,000101	—
60°	0,000204	0,000166

(3) *Gazz. Chim. ital.* t. XVI, 1886.

Ricerche sulla costituzione della quassina;

di V. OLIVERI.

Tra i derivati della quassina, l'acido quassico è quello che si mostra più adatto ad uno studio utile per arrivare alla conoscenza della costituzione della quassina.

Sin dalla prima pubblicazione, sull'argomento, fatta col mio amico Dr. Denaro (1) abbiamo avvertito l' importanza di questo studio che per mancanza di materiale non potemmo allora intraprendere.

In questa nota descrivo le proprietà dell' acido quassico e di alcuni suoi sali, la combinazione che forma con l'idrossilamina ed alcune esperienze sulla riduzione della quassina.

Acido quassico

Onde ottenere un buon rendimento in acido quassico si devono adoperare per ogni preparazione: gr. 5 di quassina e 40 c.c. di acido cloridrico fumante, diluito del suo volume di acqua; si mettono in tubo chiuso e si riscaldano a 100° per un'ora. Il prodotto, che trovasi disciolto nella soluzione cloridrica, si separa per filtro dalla resina formatasi nella reazione, e si precipita con acqua; il precipitato viene raccolto, lavato con acqua e disseccato sopra carta sugante, e poscia cristallizzato parecchie volte dall'alcool puro. L'acido quassico si può facilmente separare dalla quassina inalterata per la sua poca solubilità, rispetto a questa, nell'alcool freddo. Il rendimento va dal 12 al 18 $^0/_0$ della quassina impiegata.

I dati forniti da due combustioni, fatte con ossido di rame, permettono di rappresentare l'acido quassico, invece della formola attribuitagli nella prima memoria (2) $C_{30}H_{40}O_{10}$, coll' altra a due atomi d'idrogeno in meno $C_{30}H_{38}O_{10}$. Infatti:

I. Gr. 0,3171 di sostanza fornirono gr. 0,7485 di anidride carbonica e gr. 0,1976 di acqua.

(1) Oliveri e Denaro—Transunti R. Accademia dei Lincei, serie III, vol. XVIII.

(2) Loco citato.

II. Gr. 0,3176 di sostanza fornirono gr. 0,7507 di anidride carbonica e gr. 0,2015 di acqua; che riportati alla composizione centesimale danno

	I.	II.
C	64,37	64,46
H	6,90	7,05

mentre calcolando colle due formole si ha:

	$C_{30}H_{40}O_{10}$	$C_{30}H_{38}O_{10}$
C	64,28	64,51
H	7,14	6,81.

Come si scorge gettando un sguardo sui risultati delle analisi e sulle formole calcolate, la composizione dell'acido quassico si adatta meglio alla formola $C_{30}H_{38}O_{10}$.

L'acido quassico cristallizza in piccoli prismi monoclini, incolori, con una molecola di acqua che perde a 100°. Infatti:

Gr. 2,5110 di sostanza nel disseccatore a 100° perdettero grammi 0,0675 di H_2O, corrispondenti a 3,18, per cento.

La teoria per $C_{30}H_{38}O_{10}+H_2O$ vuole 3,11 di H_2O per cento.

L'acido quassico fonde verso 244-245° alterandosi; esso è solubile nell'alcool bollente, poco nell'alcool freddo e nell'etere; 100 grammi di acqua a 23° ne sciolgono gr. 0,0043, assumendo leggiera reazione acida; si scioglie bene nell'ammoniaca, negli idrati e nei carbonati alcalini, colorando le soluzioni in giallo più o meno rossastro.

L'acido quassico in soluzione ammoniacale neutra precipita le soluzioni di cloruro mercurico, acetato di piombo, solfato di rame, cloruro ferrico; non precipita le soluzioni di sali alcalini ed alcalino-terrosi; riduce a caldo, se con eccesso di NH_3, una soluzione di nitrato di argento. La soluzione acquosa di acido quassico viene colorata in giallo verdastro dal cloruro ferrico.

Nella precedente comunicazione (1) fu considerato l'acido quassico come bibasico, e la quassina come il suo etere bimetilico perchè essa differisce dal primo per C_2O_4 in più e perchè fornisce un cloruro alcoolico per l'azione dell'acido cloridrico. Però se questo modo di vedere trova conferma nella composizione centesimale delle due sostanze non serve a stabilire nè la formola molecolare nè la esistenza dei due carbossili, perchè è pos-

(1) Loco citato.

sibile anche la supposizione che (ammettendo per l'acido quassico la formola doppia $C_{33}H_{38}O_{10}$) esso contenga un solo carbossile e che la quassina sia allora il suo etere etilico.

Per risolvere una tale quistione l'analisi dei gas, che si svolgono all'apertura dei tubi ove è stata fatta la saponificazione della quassina con l' acido cloridrico, e lo studio dei sali dell'acido quassico devono riuscire utili. Però l' analisi diretta dei gas è impraticabile, perchè il cloruro alcoolico trovasi mescolato con aria e con vapori di acido cloridrico. Ho preferito quindi da una parte saponificare il cloruro alcoolico con potassa a 100° onde ottenerne l'alcool (1) e dall' altra parte, per mezzo del solfidrato di potassio, ho cercato prepararne il corrispondente mercaptano (2). Trascrivo l' esperienza ed i risultati ottenuti:

Il gas svolto dal tubo di reazione tra la quassina e l' acido cloridrico l'ho raccolto sotto mercurio in una campanella grande di vetro ove s'era introdotta una soluzione acquosa d'idrato potassico; rivestita la campanella da un manicotto di vetro, dalla parte inferiore nello spazio lasciato tra la campanella ed il manicotto si è fatto arrivare un continuo getto di vapor di acqua onde tenere il gas alla temperatura di 100°. Si è lasciato il gas sotto l'azione della potassa e del calore (parecchi giorni) sino alla quasi totale sparizione di esso; quindi raccolta la soluzione potassica si è acidificata e distillata a bagno-maria; il prodotto, miscuglio di acqua e di alcool, trattato con ioduro potassico iodurato e soda non fornì la reazione del iodoformio; per lo che deve escludersi la presenza dell'alcool etilico e quindi il cloruro alcoolico avuto dalla saponificazione della quassina con HCl non poteva essere cloruro di etile.

Per la preparazione del mercaptan, si fece svolgere il gas, sviluppato dai tubi di preparazione dell'acido quassico, attraverso una soluzione alcoolica di solfidrato di potassio, contenuta in una piccola stortina raffreddata con miscuglio frigorifero. Terminato lo sviluppo del gas, si sottomise la stortina all' azione graduale di 45° di calore, avendo avuto cura precedentemente di adattarvi un tubo ad U codato che s'innestava ad un piccolo collettore raffreddato con sale e nave ; il distillato per la poca quantità non si prestò ad un'analisi, mostrava però l'odore marcatissimo dei mercaptan,

(1) Boullay, v. Watts dict. of Chem. vol. II, p. 530.

(2) Boudrimont, Compt. rend. vol. LVI, p. 616 e Gregory, Ann. Ch. und. Pharm. t. XV, p. 239.

si evaporava rapidamente all'ordinaria temperatura e trattato con nitrato di mercurio fornì il caratteristico composto bianco.

Questa esperienza non lascia dubbio sulla presenza di un mercaptan bollente a bassissima temperatura cioè : dello etilico o del metilico. Ma siccome la prima esperienza della saponificazione con potassa escluse l' esistenza dell'alcool etilico , possiamo senza tema di errare conchiudere che il cloruro alcoolico che si svolge nella saponificazione della quassina coll' acido cloridrico è il cloruro di metile; e quindi la quassina contiene per $C_{32}H_{42}O_{10}$ $2COOCH_3$ e l'acido $C_{30}H_{38}O_{10}$ è un acido bibasico.

A confermare infine la bibasicità dell' acido quassico , della formola $C_{30}H_{38}O_{10}$ desunta dai precedenti risultati, ho preparato alcuni sali di esso che vado a descrivere.

Sali dell'acido quassico

Quassato di bario $C_{30}H_{36}O_{10}Ba+7H_2O$. L'acido quassico si discioglie in una soluzione d'idrato baritico , colorandola in giallo-rossastro, dalla quale si elimina l'eccesso d' idrato baritico con una corrente di anidride carbonica. La soluzione, filtrata e svaporata a bagno-maria e quindi nel vuoto sull'acido solforico, lascia una massa cristallina rosso-gialla. ch'è il quassato di bario.

Una determinazione di acqua nel sale , fatta nell' essiccatore a 115°. ed una determinazione di bario allo stato di solfato nel sale secco, han fornito i seguenti risultati :

I. Gr. 2,3420 di sostanza seccata a 110° perdettero gr. 0,3559 di acqua.

II. Gr. 0,4150 di sostanza secca fornirono gr. 0,1409 di solfato di bario: che danno un per cento

Trovato		Calcolato per $C_{30}H_{36}O_{10}Ba+7H_2O$	
H_2O	12,20	H_2O	15,38
Ba (nel sale secco)	19,96	Ba (nel sale secco)	19,76.

Quassato di piombo $C_{30}H_{36}O_{10}Pb+6H_2O$. Questo sale si ottiene versando nella soluzione ammoniacale neutra di acido quassico una soluzione di acetato di piombo; il precipitato giallo ottenuto si lava ripetutamente con acqua e si dissecca fra carta all'aria.

Una determinazione di acqua a 115° ed altra di piombo allo stato di solfato, del detto sale , hanno fornito numeri corrispon-

denti alla composizione espressa dalla formola sopra indicata. Infatti:

I. Gr. 1,2964 di sostanza disseccati a 115° perdettero gr. 0,1848 di acqua.

II. Gr. 0,5472 del sale secco fornirono gr. 0,2280 di $PbSO_4$ cioè per cento.

	Trovato
H_2O	14,25
Pb (nel sale secco)	28,52

La teoria per un sale della composizione $C_{30}H_{36}O_{10}Pb+6H_2O$ vuole per cento

H_2O	14,10
Pb (nel sale secco)	28,53

Quassato ferrico $(C_{30}H_{36}O_{10})_3Fe_2$. Si ottenne questo sale nello stesso modo del sale precedente cioè decomponendo una soluzione di quassato ammonico con altra soluzione di percloruro di ferro. È un precipitato verde bruno, anidro, amorfo, insolubile nell'acqua.

Una determinazione di ferro allo stato di sesquiossido ha fornito numeri corrispondenti alla superiore formola:

Gr. 0,3515 di sale ferrico calcinato in un crogiuolo di platino lasciarono un residuo di gr. 0,0313 di sesquiossido di ferro, cioè per cento.

Trovato		Calcolato per $(C_{30}H_{36}O_{10})_3Fe_2$	
Fe_2O_3	8,90	Fe_2O_3	9,02

Composto dell'acido quassico colla idrossilamina

La facile alterabilità della quassina e dell'acido quassico, ed il loro potere riduttore indiziano la presenza, nel loro nucleo, di qualche gruppo chetonico.

Ho voluto quindi provare sull'acido quassico la reazione caratteristica dei chetoni proposta da V. Meyer; e difatti esso forma coll'idrossilammina un composto cristallino con eliminazione d'aqua.

Diossima dell'acido quassico: $C_{28}H_{36}O_8(CNOH)_2$. In una soluzione di carbonato sodico ho fatto disciogliere 10 gr. di quassina, alla

soluzione filtrata ho aggiunto un' altra soluzione, fatta con 6 gr. di cloridrato di idrossilammina, dopo poco tempo si ottenne un abbondante precipitato, che raccolto sul filtro e lavato ripetutamente con acqua distillata e disseccato dimostrò, all'analisi qualitativa, la presenza dell' azoto. Il prodotto grezzo fuse verso 221° decomponendosi; esso venne purificato cristallizzandolo due volte da un miscuglio a parti eguali di acqua ed alcool. Il prodotto puro si presenta in prismi rettangolari, giallicci fus. a 228-230° con totale decomposizione; seccati nel vuoto sull' acido solforico all' analisi, han fornito i seguenti numeri:

I. Gr. 0,4875 di sostanza fornirono c.c. 19,3 di azoto alla temperatura di 16° e sotto la pressione di 767,5 mm.

II. Gr. 0,2500 di sostanza diedero gr. 0,5620 di CO_2 e gr. 0,1485 di acqua che riportati alla composizione centesimale danno

	Trovato		Calcolato per $C_{28}H_{26}O_8(CNOH)_2$	
	I.	II.		
C	—	61,31	C	61,45
H	—	6,60	H	6,48
N	4,85	—	N	4,76

Riduzione della quassina con acido iodidrico

Nella riduzione della quassina con acido iodidrico si ottengono diversi idrocarburi, ma in poca quantità. Uno studio diligente sui prodotti di graduale riduzione richiederebbe molto materiale. Per questa ricerca non potei disporre che di cinquanta gr. di quassina:

Per ogni preparazione sono stati impiegati: 8 gr. di quassina, 40 cc. di acido jodidrico (D. 1,70) ed 1 gr. di fosforo amorfo, che introdotti in un tubo robusto di vetro, che si chiudeva alla lampada, vennero riscaldati a riprese per 20 ore dai 150° fino a 280°, curando di aprire il tubo durante il riscaldamento, per espellerne i gas.

Nel primo studio (150°) si forma un liquido rosso pesante, il quale, nella prima esperienza, venne, separato purificato ed identificato per ioduro di metile. Questo primo prodotto conferma le precedenti esperienze che costatarono essere cloruro di metile, il gas ottenuto nella saponificazione della quassina con acido cloridrico.

Nell'ultimo stadio (280°, e 20 ore di riscaldamento) si osserva in mezzo al liquido acido e rossastro una massa bruna, amorfa, friabile dovuta alla resinificazione di parte della quassina adope-

rata; mentre nel liquido acido si avverte l'odore marcatissimo di petrolio, dovuto alla presenza d' idrocarburi.

Onde separare questi idrocarburi, si decanta il liquido acido, si diluisce con acqua e si sottomette all'azione dell'idrogeno solforato, fino a che tutto il iodio libero venghi trasformato in acido iodidrico; quindi si neutralizza con carbonato sodico e si distilla col vapor di acqua. Questo trasporta una sostanza oleosa, giallastra che si separa con l'imbuto a chiavetta, si dissecca sopra il cloruro di calcio e si distilla direttamente.

Colla distizione frazionata si hanno potuto separare due porzioni: la prima bollente fra 188-195°, la seconda fra 220-240°; rimanendo nel pallone una massa bruna semifluida che contiene sostanza solida.

L'analisi di queste sostanze hanno fornito i seguenti risultati:

Esame del liquido bollente a 188-195°. 1. gr. 0,1446 di sostanza, bruciati con ossido di rame, fornirono gr. 0,4755 di anidride carbonica e gr. 0,1402 di acqua.

2. Gr. 0,0592 di sostanza, ridotti in vapore col metodo di Meyer, diedero 8,8 c.c. di gas alla temperatura di 10° e sotto la pressione di 765 mm. cioè:

	Trovato		Calcolato colla formola $C_{10}H_{16}$
C	89,68	C	89,55
H	10,77	H	10,45
Densità rapporto all'aria	4,58	Densità rapporto all'aria	4,64

Questi dati analitici ed il punto di ebollizione situato verso 188-195° dimostrano che l'idrocarburo esaminato deve essere il β durol: ed infatti esso non si è solidificato con un forte raffreddamento e facendovi agire direttamente il bromo fornisce un composto bromurato che si scioglie difficilmente nell' alcool e dal quale cristallizza in aghi incolori fus. verso 200°.

Esame del liquido ballente fra i 220-240°. Gr. 0,2130 di sostanza, bruciati con ossido di rame, fornirono gr. 0,7098 di anidride carbonica e gr. 0,1796 di acqua.

Questi numeri si adattano bene alla composizione di un idrocarburo della formola $C_{14}H_{16}$, infatti:

	Trovato		Calcolato
Carbonio	90,88	Carbonio	91,30
Idrogeno	9,37	Idrogeno	8,70

Questo idrocarburo si combina direttamente col bromo producendo una sostanza che cristallizza dall'alcool in aghi bianchi, fusibili verso 150° e che sublimano a temperatura più bassa.

Esame del residuo. Non potendo ottenersi dal residuo della distillazione alcun prodotto analizzabile, si è fatto disciogliere questo residuo nel solfuro di carbonio, e nella soluzione vi si è fatta cadere goccia a goccia una data quantità di bromo; avvenne combinazione con sviluppo di acido bromidrico. La soluzione solfocarbonica poi fatta evaporare all'aria lasciò un residuo solido, dal quale, per ripetute cristallizzazioni dal toluene bollente, si ebbe una sostanza cristallizzata in begli aghi giallicci che sublimano per il calore e fondono a 220°. Una determinazione di bromo, fatta con un decigrammo di sostanza ha fornito la quantità di bromo corrispondente alla composizione del bibromo-antracene.

Benchè i risultati ottenuti dalla riduzione della quassina con acido iodidrico non siano affatto decisivi, e non mi permettono azzardare alcuna ipotesi sul nucleo fondamentale di essa; pure, tenuto presente la formazione di due anidridi, e la preparazione dell'acido quassico e della sua diossima; posso, per ora, affermare che la quassina contiene quattro ossidrili alcoolici $(OH)_4$, due carbossimetili $(COOCH_3)_2$ e due gruppi chetonici $(CO)_2$. Credo infine non assumere troppo, anco per fatti che ho sotto occhi e che fra breve pubblicherò, se indicherei l'antrachinone come il nucleo fondamentale probabile della quassina.

Palermo Istituto Chimico. Dicembre 1877.

Azione del solfuro di carbonio sopra alcuni metalli

nota di ALFREDO CAVAZZI.

L'intento di questo lavoro fu quello di provare se fosse stato possibile di ottenere il protosolfuro di carbonio, facendo agire alcuni metalli col bisolfuro a temperatura molto alta.

Il concetto che si ha della possibile esistenza di questo composto viene dalla considerazione del carbonio e dello zolfo, e delle analogie chimiche che esistono fra i composti che il carbonio forma collo zolfo e coll'ossigene. Pur tuttavia i chimici non sono ancora giunti

a colmare questa lacuna che si riscontra nei composti solforati del carbonio.

Il Baudrimont credette di aver ottenuto il protosolfuro di carbonio aeriforme col processo simile a quello che fornisce ossido di carbonio mediante l'anidride, cioè facendo agire i vapori di solfuro di carbonio sul carbone riscaldato al calor rosso. Nel 1859 il Berthelot fece conoscere che operando nelle condizioni accennate dal Baudrimont si ha un miscuglio di idrogeno solforato, di ossido di carbonio e di vapori di solfuro di carbonio.

A questo punto, per quanto mi sappia, sono rimaste le ricerche sul presente argomento, le quali vengono riferite nelle opere di chimica in modo alquanto dubbio: motivo per cui ho stimato opportuno di ripetere dal canto mio gli esperimenti fatti col carbone dai due chimici nominati di sopra.

L'apparecchio che ho costrutto pe' miei esperimenti si compone di un piccolo matraccio di vetro in cui si introducono cc. 40 circa di solfuro di carbonio. Il matraccino si fa comunicare con un tubo di porcellana lungo cent. 50 con diametro di un centimetro solo. In esso si introduce la sostanza che deve agire col solfuro di carbonio, poi si chiude dall'altra parte con tappo a cui si innesta un tubo conduttore colla branca discendenti lunga cent. 70 all'incirca, e la cui estremità ricurva va immersa nel mercurio di apposita vasca. Torna molto comodo di riscaldare il matraccino con acqua bollente che si pone entro una capsula a fondo piatto, la quale si può togliere e rimettere a piacimento.

Il tubo di porcellana poggia sopra un fornello a riverbero che ne può riscaldare i tre quarti della sua lunghezza, ed è munito di un camino alto 1 metro pel tiraggio. Come combustibile ho adoperato il carbone ordinario.

Quando l'apparecchio è pronto per un esperimento, si mettono tre o quattro carboni accesi nel fornello per scaldare il tubo di porcellana sino a 70 gradi circa, e nello stesso tempo si porta sotto il matraccio la capsula con acqua bollente, affinchè i vapori del solfuro di carbonio spostino ed espellano tutta l'aria dall'apparecchio. Ciò fatto si riempie il fornello di carbone acceso in modo da coprire e nascondere il tubo di pocellana sotto il combustibile.

Quando il metallo su cui si esperimenta è giunto alla tempesatura che si approssima a quella della fusione, bisogna aver l'avvertenza di non interrompere il passaggio della corrente dei vapori di solfuro di carbonio, perchè se questo ad un dato momento

non è in quantità sufficiente, elevandosi molto la temperatura il metallo fonde e forma dei granuli che si alterano soltanto alla superficie. È necessario ancora che il metallo non occupi che quella parte del tubo di porcellana (cent. 25 circa) ove la temperatura raggiunge il massimo d'intensità. Dopo mezz'ora circa di forte riscaldamento l'operazione è finita.

I metalli in polvere si introducono nel tubo di porcellana mediante una piccola doccia fatta con lamina di rame lunga centimetri 25, attaccata all'estremità di una bacchetta di vetro.

Per questi esperimenti occorre solfuro di carbonio puro e secco. Il metodo di depurazione, che ho trovato più efficace, consiste nel porre il solfuro entro bottiglia di vetro con un decimo circa del suo volume di acido solforico concentrato e puro. Si chiude il recipiente con tappo smerigliato, e si scuote con forza pel periodo di qualche ora. Col riposo l'acido solforico va al fondo; si decanta il solfuro e si distilla. Sul liquido distillato si pratica di nuovo il trattamento con acido solforico, non che la distillazione. L'acido solforico toglie del tutto l'umidità, distrugge e si impossessa di alcune combinazioni solforate e delle materie organiche che esso può contenere assumendo una tinta più o meno scura.

Esperimento col carbone. Introdussi nel tubo una colonna di piccoli pezzi di carbone ordinario purificato. Nel primo periodo del riscaldamento si svolge una quantità abbondante di gas, ma dopo alcuni minuti questo fenomeno cessa del tutto. Il solfuro di carbonio distilla senza alterarsi, o una piccolissima parte si decompone completamente, tanto che il liquido distillato contiene tracce di zolfo libero.

Questo effetto mette in chiaro che la sostanza aeriforme che si svolge nel principio del riscaldamento proviene da impurità del carbone.

Esperimento col rame. La tornitura di rame si altera soltanto alla superficie. La trasformazione del metallo riesce invece completa quando si adopera il rame spugnoso, che si ottiene riducendo l'ossido coll'idrogeno. Feci questo rame spugnoso in piccoli pezzi della grandezza di un grosso seme di fumento, e ne introdussi nel tubo di porcellana una colonna lunga 25 centimetri. A temperatura molto elevata si ottiene una materia nera infusibile formata di protosolfuro di rame Cu_2S (composizione della calcosina) e di carbone in pagliette lucenti che macchiano le dita alla stessa ma-

niera della grafite naturale o piombaggine. Questo solfuro di rame agisce violentemente coll' acido nitrico, e non è intaccato o lo è molto poco dall' acido solforico e dall' acido cloridrico alla temperatura ordinaria. Questo a caldo lo converte in protocloruro di rame.

Separando il solfuro di rame con acqua regia resta il carbone che si discioglie tutto in poco tempo quando venga trattato con acido nitrico e clorato di potassio alla temperatura del bagno maria, fornendo una sostanza gialla alquanto solubile nell'acqua e nell'alcool acidificato con acido cloridrico. I quali fatti provano che questo carbone possiede ad un tempo le qualità fisiche e chimiche del carbone grafitoide. Pare che cotesta trasformazione del carbone riesca più pronta quando da esso non si separa prima la maggior parte dello zolfo a mezzo dell'acqua regia. In questo caso fa d'uopo aggiungere il clorato per piccole porzioni a fine di evitare scoppi e perdita di materia. Altrettanto avviene del carbone misto ai solfuri che ottenni cogli altri metalli.

Importa molto far notare che col rame spugnoso non si produce nulla di gas: il che dimostra ad un tempo che il rame e il carbone non possono convertire il solfuro di carbonio in sostanza aeriforme.

Per analizzare il composto ridussi in polvere la materia estratta dal tubo di porcellana, e la trattai a caldo con acqua regia, con acido nitrico e clorato di potassio e, dopo completa evaporazione, con acido cloridrico sino a scacciare tutto l'acido nitrico. Nella soluzione cloridrica allungata con acqua, feci deporre il rame con zinco puro, e nel liquido separato dal rame precipitai l'acido solforico col cloruro di bario.

Esperimento collo zinco. Un cilindretto di zinco del peso di gr. 3 fu leggermente appiattito e lo introdussi nel tubo di porcellana, non nel mezzo di questo ma un poco più dalla parte del matraccino. Quando il metallo giunse alla temperatura a cui volatilizza, feci passare nel tubo una corrente piuttosto forte di vapore di solfuro di carbonio. Nella porzione anteriore del tubo si formano delle crosce dure, nere, lucenti ove aderiscono alla porcellana, e che nella frattura sono di colore grigio metallico. Queste croste contengono carbone grafitoide e solfuro di zinco ZnS, che l' acido nitrico intacca con violenza. In alcune esperienze ho ricavato altresì dei granuli fragili di color grigio metallico aventi la stessa composizione della blenda, da non confondersi con granuli di zinco che sono invece malleabili. Anche con questo mezzo il solfuro di carbonio non si converte in sostanza aeriforme.

Per analizzare queste croste si procede da prima come fu detto sopra pel solfuro di rame. Nella soluzione cloridrica ho fatto precipitare l'acido solforico col cloruro di bario: nel liquido separato dal solfato insolubile ho stillato alcune goccie di acido solforico per separarne l'eccesso di bario, e dopo filtrazione ho precipitato lo zinco con carbonato di sodio. Il carbonato di zinco fu convertito in ossido a temperatura elevata.

Quasi sempre col solfato di bario si depone una parte della materia gialla proveniente dal carbone grafitoide, onde occorre purificarlo.

Esperimento col ferro. — I fili e le lamine di ferro anche sottili si alterano soltanto alla superficie. Non si può adoperare il ferro ridotto coll'idrogeno perchè è sempre più o meno ossidato. L'esperimento riesce bene colla limatura finissima di ferro che sia stata prima scaldata al calor rosso in corrente di idrogeno. Si ottiene una polvere nerastra formata di carbone grafitoide e di protosolfuro di ferro, FeS, che è attaccato facilmente dagli acidi cloridrico e solforico. Pare che questo carbone grafitoide resista più di quello che ricavai col rame e collo zinco all'azione dell'acido nitrico e del clorato di potassio.

Anche questo solfuro fu sottoposto all' azione successiva dell'acqua regia, dell'acido nitrico con clorato di potassio e dell'acido cloridrico. Nella soluzione ho precipitato l'acido solforico col cloruro di bario e il ferro coll' ammoniaca, avendo prima separato l' eccesso del bario con acido solforico. L' idrossido di ferro fu sciolto in acido cloridrico e precipitato di nuovo con ammoniaca.

Esperimento coll'argento. I fili e le lamine anche molto sottili non servono per lo stesso motivo che si disse pel ferro. La trasformazione del metallo è completa allorchè si introduce nel tubo di porcellana l'argento in polvere che si precipita col rame immerso in soluzione di nitrato d'argento. Ad altissima temperatura e con corrente forte di vapori di solfuro di carbonio il metallo fornisce una polvere nera costituita di carbone grafitoide e di solfuro di argento Ag_2S:

Trattando questo solfuro come quelli di rame, di zinco e di ferro, resta cloruro di argento con quantità notevoli di zolfo. Onde dopo aver lavato a lungo il precipitato con acqua bollente si fa fondere in crogiuolo di porcellana con nitro e carbonato di sodio. In questo modo resta libero l'argento e si ossida completamente

lo zolfo: si liscivia la sostanza con acqua bollente e si unisce la soluzione, resa prima acida, al liquido primitivo che fu separato dal cloruro di argento, e si fa precipitare l'acido solforico col cloruro di bario. L'argento si pesa tal quale o si scioglie in acido nitrico per precipitarlo in forma di cloruro.

Esperimento col magnesio. Introdussi nel tubo di porcellana delle laminette sottili di magnesio che mi procurai battendo col martello il magnesio che si suole spedire in commercio in forma di fettuccia. La trasformazione di questo metallo in solfuro richiede una temperatura altissima. Estrassi dal tubo una materia nera formata di carbone grafitoide e di solfuro di magnesio MgS. Questo solfuro all'aria dà odore forte di idrogene solforato, si scioglie nell'acqua colorandola in giallo, ed è attaccato violentemente dagli acidi nitrico, cloridrico e solforico.

La sostanza appena estratta dal tubo fu ossidata col metodo praticato pei solfuri precedenti. Nella soluzione cloridrica ho fatto precipitare l'acido solforico col cloruro di bario: nel liquido filtrato ho messo alcune goccie di acido solforico per separare l'eccesso del bario. Dopo filtrazione precipitai il magnesio con soluzione di fosfato di sodio ammoniacale.

Esperimento coll'alluminio. Feci le prime esperienze con fili di alluminio, ma questi fondono e si alterano soltanto alla superficie, producendo una crosta nera formata di carbone e di solfuro di alluminio. Con laminette sottilissime di alluminio, che io ottenevo laminando i fili stessi col martello, in causa della fusione, una piccola parte del metallo sfugge all'azione del solfuro di carbonio. Pensai allora di adoperare la limatura finissima di alluminio mescolandola con 4 volte circa il proprio volume di carbone di zucchero.

Si carbonizza dello zucchero entro crogiuolo di platino e si riduce il carbone in polvere che bisogna far bollire con acido cloridrico per decomporre i solfuri. Si lava a lungo il carbone con acqua bollente e dopo averlo disseccato si tratta con idrossido di sodio in fusione. La massa fusa viene lisciviata con acqua bollente che ne esporta il silicato sodico, poi con acido cloridrico diluito. Il carbone che resta si tiene molto tempo a temperatura elevata.

Entro mortaio mescolai gr. 0,25 di polvere finissima di alluminio con quattro volte circa il suo volume di questo carbone

purificato. Col pestello compressi il miscuglio contro le pareti del mortaio sino a che non si riusciva quasi più a distinguere le particelle del carbone da quelle del metallo. Introdussi la mescolanza nella porzione del tubo di porcellana ove il calore raggiungeva il grado maggiore d'intensità.

Nonostante questo artifizio, che può tornare molto giovevole pei metalli che fondono a bassa temperatura, non ho ottenuta la trasformazione completa del metallo in solfuro.

Però anche colle lamine sottilissime si forma solfuro di alluminio che all'aria umida tramanda odore forte di ova putride: bagnando la sostanza in polvere con poche gocce di acqua, il solfuro si decompone con effervescenza svolgendosi idrogeno solforato. Questo solfuro agisce energicamente cogli acidi cloridrico, nitrico e solforico.

Non essendo riuscito a trasformare tutto l'alluminio in solfuro, pensai di condurre l'analisi nel modo seguente.

Feci cadere la sostanza estratta dal tubo entro mortaio di agata, polverizzai con sollecitudine e la versai subito sopra cc. 50 di acido nitrico diluito (1 vol. di acido nitrico fumante e 1 vol. di acqua) contenuto in capsula di porcellana galleggiante su acqua fredda per impedire il riscaldamento dell'acido stesso. Quando fu cessato lo sviluppo di vapori nitrosi, aggiunsi altri cc. 25 di acqua. Dopo 12 ore di riposo filtrai e ottenni una soluzione che chiamerò A. La materia rimasta sul filtro essendo formata di carbone, di zolfo e di alluminio liberi, fu trattata a caldo con acqua regia, poi con acido nitrico e clorato di potassio ed infine con acido, cloridrico solo. Separai il carbone mediante feltrazione, e nel liquido feltrato e convenientemente allungato con acqua misi cloruro di bario. Raccolsi il solfato di bario su feltro e rigettai la soluzione. Dopo molti lavacri con acqua bollente, un po' acidulata con acido cloridrico, raccolsi sul medesimo filtro il solfato di bario che ottenni dalla soluzione primitiva A da cui aveva eliminato tutto l'acido nitrico mediante ripetuti trattamenti con acido cloridrico.

Nel liquido feltrato stillai alcune gocce di acido solforico per separare l'eccesso del bario: feltrai e svaporai a secco; aggiunsi acido cloridrico e svaporai di nuovo. Sciolsi il residuo in acido cloridrico diluito e precipitai l'alluminio con lievissimo eccesso di ammoniaca.

Gli effetti ottenuti con questo processo di analisi portano ad escludere che il composto sia protosolfuro di alluminio e si avvi-

cinano a quelli che condurrebbero alla formola Al_2S_3, ma non ne danno una dimostrazione abbastanza esatta. La facile scomposizione del solfuro di alluminio all'aria, la piccola parte di alluminio ancora libero che molto probabilmente si discioglie nell'acido nitrico, anche diluito, nel mentre che si discioglie la porzione più superficiale formata di solfuro , sono le cause di errore che portano un aumento di metallo e conseguentemente una diminuzione di zolfo.

Gli effetti che ho ricavato sperimentando con questi sei metalli, ed in particolare col rame spugnoso e coi vapori di zinco , danno luogo a credere con buon fondamento che nessun metallo può convertire ad alta temperatura il solfuro di carbonio in protosolfuro aeriforme. Il liquido che distilla ha lo stesso punto di ebollizione del solfuro di carbonio, col quale si ottiene in ogni caso solfuro metallico e carbone grafitoide. Credo tuttavia che sia utile il continuare questi esperimenti cogli altri metalli, in quanto che porto opinione che il solfuro di carbonio abbia e possa aver avuto parte nel produrre i solfuri naturali. E' mi confortano in questo pensiero due osservazioni: prima, che il carbone e lo zolfo devono essersi trovati con qualche frequenza nell' interno della terra ad alta temperatura formando solfuro di carbonio: seconda, che questo composto per sè è stabile al calore quasi quanto l'anidride carbonica. Io non intendo con queste parole di affermare che i solfuri in natura si siano formati in gran quantità per azione del solfuro di carbonio sui metalli liberi, imperocchè una tale supposizione sarebbe ammissibile e verosimile soltanto nel caso speciale di trovare i solfuri misti con carbone grafitoide. È notevole che questa associazione di metallo libero, di solfuro e di carbone grafitoide si riscontra in alcune meteoriti, e che secondo gli esperimenti del Berthelot i carburi di idrogeno, che pur si trovano in alcune meteoriti, non sarebbero atti a fornire carbone grafitoide pel fatto della loro scomposizione ad elevata temperatura. Per mettere in chiaro la parte che il solfuro di carbonio possa aver avuto nella formazione dei solfuri naturali, sarà necessario fare ricerche nuove e completare quel poco che si sa intorno all'azione di questo composto non solo sui metalli ma ancora sugli ossidi, sui carbonati, sui clorури...: i quali corpi agendo col solfuro di carbonio ad alta temperatura daranno molto probabilmente composti solforati senza separazione di carbone grafitoide.

ERRATA - CORRIGE

Pag.	linea		
234	28	1 *molecola di acido monocloroacetico*	1 *molecola di fenilglicocolla*
452	3.	si aggiunga dopo le parole « *toglierlo dal gruppo* »	*il che non sembra possibile non essendo il peso atomico del tallio fissato con sicurezza.*
463	38.	*L'apparecchio di Sotlett*	L'*apparecchio di Sothletz*
464	27.	$NH(C_2H_3O).C_6H_4-C_5N\begin{matrix}(CH_2)_2\\(COOC_2H_5\end{matrix}+H_2O$	$NH(C_2H_3O).C_6H_4-C_5N\begin{matrix}(CH_3)_2\\COOC_2H_5\end{matrix}+H_2O$
470	19.	$(C_{15}H_{13}O_4)_2Ba+3H_2O$	$(C_{15}H_{13}N_2O_4)_2Ba+3H_2O$
470	21.	Br 18,01.	Ba 18,01
471	4.	$C_{23}H_{22}N_4N_4$.	$C_{23}H_{22}N_4O_4$
472	24.	Gr. 0,226 perdettero	Gr. 0,2226 perdettero
473	22.	Trovato 23,36	Trovato 23,86
475	31.	$C_{16}H_{24}N_2(HAuCl_4)_2$	$C_{16}H_{14}N_2(HAuCl_4)_2$.

INDICE DEGLI AUTORI

D

E

G

H

K

L

M

T

V

W

INDICE DELLE MATERIE

B

C

D

E

F

G

I

L

M

N

O

P

Q

R

S

T

U

V

X

Z